

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 674**

51 Int. Cl.:

C09B 57/00 (2006.01)

C07D 405/04 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2009 E 09799114 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2387600**

54 Título: **Pigmentos negros orgánicos y su preparación**

30 Prioridad:

19.01.2009 EP 09150817

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.05.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**EICHENBERGER, THOMAS;
RUCH, THOMAS;
BAUER, RALF;
KREBS, CHRISTOPH;
LUTERBACHER, URSULA y
MAURER, MARC**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 463 674 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

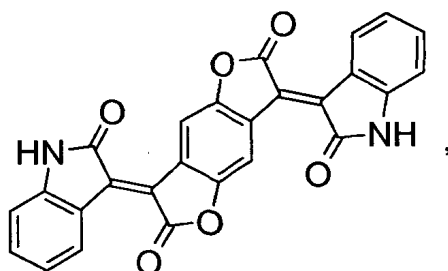
Pigmentos negros orgánicos y su preparación

El pigmento negro más habitualmente utilizado es el negro de carbón (Pigmento C.I. Negro 7). El negro de carbón es barato y tiene excelentes propiedades de aplicación, tales como estabilidad frente a la luz y estabilidad frente a la intemperie, gran poder tintóreo, negrura y tonalidades grises neutras en una mezcla con pigmentos blancos, tales como el dióxido de titanio (Pigmento C.I. Blanco 6), pero también presenta serios inconvenientes, tales como problemas de dispersibilidad de partículas muy finas, excesiva conductividad eléctrica y gran absorción de radiación cercana al infrarrojo (NIR) procedente del espectro solar, lo que puede dar lugar a un severo calentamiento y posiblemente incluso a la destrucción del sustrato pigmentado o al fallo del artículo pigmentado.

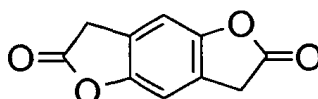
Con objeto de resolver el problema, se han propuesto óxidos metálicos mixtos (OMM). Aunque estos óxidos reflejan la radiación NIR, su color es débil y contienen metales pesados que no son inocuos para los seres humanos y el medio ambiente.

También ha habido ya propuestas de pigmentos negros orgánicos, tales como el Pigmento C.I. Negro 32, por ejemplo. Los inconvenientes que comparten todos los pigmentos negros orgánicos conocidos, sin embargo, son el hecho de que son insatisfactoriamente muy oscuros (intensidad de coloración inadecuada) y de que sus tonalidades en una mezcla con pigmentos blancos no son de un gris neutro, sino que más bien, dependiendo del pigmento, tienen un matiz de color relativamente fuerte, estando matizados de verde, rojo, violeta o marrón, por ejemplo.

WO 00/24736 desvela el compuesto de fórmula



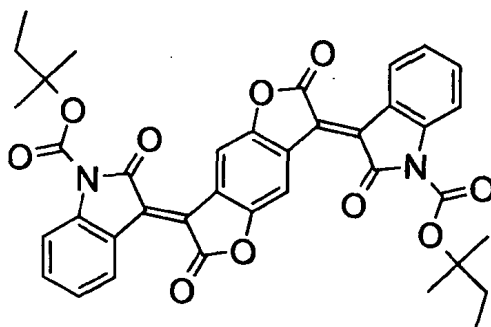
que se obtiene condensando la bisbenzofuranona de fórmula



con isatina en ácido acético de concentración desconocida en forma de polvo violeta (Ejemplo 12b).

US 2003/0083407 alega que el rendimiento es dudoso. Más aún, no se describen propiedades de aplicación en absoluto y el polvo violeta está en una forma altamente agregada, cuya dispersibilidad en plásticos, por ejemplo, es totalmente insatisfactoria.

WO 01/32577 desvela materiales de tipo vidrio, incluyendo (Ejemplo 41) una placa de vidrio que está revestida con tetraetoxisilano, ácido nítrico acuoso y el colorante de fórmula



y que, después de calentar hasta 200 °C, tiene un máximo de absorción a 760-765 nm.

Las mezclas de pigmentos de colores orgánicos, que son igualmente conocidas, dan lugar normalmente, como sus componentes individuales, a tonalidades matizadas de verde, rojo, violeta o marrón durante la necesaria etapa de

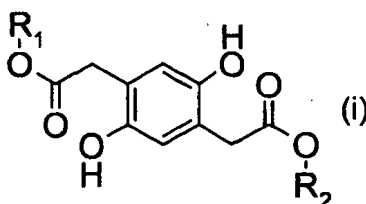
dispersión, ya que los componentes individuales difieren en sus dispersibilidades. Cada método de dispersión, por lo tanto, requiere un exhaustivo trabajo de formulación y ya no puede posteriormente ser cambiado rápidamente como y cuando se requiera - en la práctica real, esto es un inconveniente.

- 5 Lo que queda, por lo tanto, es el hasta ahora insatisfecho deseo de pigmentos de color negro azabache libres de metales pesados con gran poder tintóreo y buena dispersibilidad, y también con muy baja conductividad y baja absorción de la radiación cercana al infrarrojo.

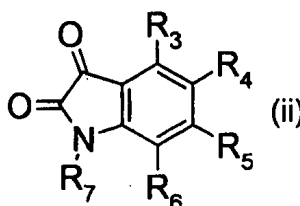
WO 2009/010521 es una solicitud de patente regida por el Art. 54(3) EPC y la Regla 64.3 PCT.

- 10 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que, en un nuevo procedimiento de una sola etapa, se obtienen colorantes (casi siempre pigmentos) de color negro azabache, potentes y altamente dispersables que tienen buenas solideces. En combinación con aditivos básicos, tales como aminas bloqueadas (HALS) y/o absorbentes de UV de tipo benzotriazol o triazina, además, las durabilidades físicas que se obtienen en plásticos en la exposición a la intemperie son, sorprendentemente, mejores que con los pigmentos negros conocidos, tales como el negro de carbón.

- 15 La invención, en consecuencia, proporciona un procedimiento de preparación de un colorante negro, preferiblemente un pigmento negro, caracterizado por que el procedimiento es un procedimiento de una sola etapa, en el que un compuesto de fórmula



- 20 se hace reaccionar con un compuesto de fórmula

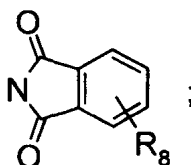


en una relación molar de 1:2, en presencia de un catalizador que en agua a 25°C tiene un $pK_a \leq 4,5$, en las que

- 25 R_1 y R_2 independientemente uno de otro son H o son alquilo C_1-C_{24} , cicloalquilo C_3-C_{24} , alquenilo C_2-C_{24} , cicloalquenilo C_3-C_{24} o alquinilo C_2-C_{24} , cada uno de ellos sin substituir o substituido por halógeno o alcoxi C_1-C_8 ; son aralquilo C_7-C_{24} sin substituir o substituido una o más veces por halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_8 y/o alcoxi C_1-C_8 ; o son arilo C_6-C_{24} sin substituir o substituido una o más veces por halógeno, nitro, ciano, alquilo C_1-C_8 y/o alcoxi C_1-C_8 ;

- 30 R_3 es H, F, Cl, R_8 u OR_8 , preferiblemente H o F;

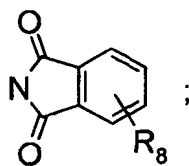
R_4 , R_5 y R_6 independientemente unos de otros son H, F, Br, Cl, $COOH$, $COOR_8$, $CONH_2$, $CONHR_8$, $CONR_8R_8$, CN, COR_8 , SO_3H , SO_2Cl , SO_2NH_2 , SO_2NHR_8 , $SO_2NR_8R_8$, SO_2R_8 , NO_2 , R_8 , OR_8 , SR_8 , NR_8R_8 , $NHCOR_8$ o



- 35 o R_3 y R_4 , R_4 y R_5 o R_5 y R_6 en parejas forman juntos un radical alquilendioxi C_1-C_6 , alquilenilo C_3-C_6 , alquenileno C_3-C_6 o 1,4-butadienileno, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, OR_8 , NO_2 , oxo, tioxo o SO_3H ;

- 40 R_7 es H o es alquilo C_1-C_{24} , cicloalquilo C_3-C_{24} , alquenilo C_2-C_{24} , cicloalquenilo C_3-C_{24} , alquinilo C_2-C_{24} o heterocicloalquilo C_2-C_{12} , cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, oxo o tioxo y sin interrumpir o interrumpido una o más veces por O S o NR_8 ; o es aralquilo C_7-C_{24} , heteroaril(C_1-C_{12})alquilo(C_1-C_8), arilo C_8-C_{24} o heteroarilo C_1-C_{12} , cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por oxo, tioxo, F,

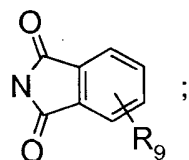
Br, Cl, COOH, COOR₈, CONH₂, CONHR₈, CONR₈R₈, CN, COR₈, SO₃H, SO₂Cl, SO₂NH₂, SO₂NHR₈, SO₂NR₈R₈, SO₂R₈, NO₂, R₈, OR₈, SR₈, NR₈R₈, NHCOR₈ o



5

y

10 cada R₈, independientemente de todos los demás R₈, es alquilo C₁-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, alqueno C₂-C₂₄, cicloalqueno C₃-C₂₄, alquino C₂-C₂₄ o heterocicloalquilo C₂-C₁₂, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, oxo, tioxo, OR₉, SR₉ o NR₉R₉; o es aralquilo C₇-C₂₄, heteroaril(C₁-C₁₂)alquilo(C₁-C₈), arilo C₆-C₂₄ o heteroarilo C₁-C₁₂, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por oxo, F, Br, Cl, COOH, CONH₂, CONHR₉, CONR₉R₉, SO₃H, SO₂Cl, SO₂NH₂, SO₂NHR₉, SO₂NR₉R₉, CN, NO₂, OR₉, SR₉, NR₉R₉, NHCOR₉ o



15

o dos R₈ vecinales forman juntos -O-CO-O-, -O-CS-O-, -CO-N-CO-, -N-CO-N-, -N=S=N-, -N-C=C-, -O-C=C-, -S-C=C-, -O-C=N-, -S-C=N-, -N=N=N-, -N=C-C=C-, -C=N-C=C-, -N=C-C=N-, -C=N-N=C- o -C=N-C=N- o -C=C-C=C-, en donde cada -C= y -N-, independientemente de todos los demás -C= y -N-, está substituido por H o R₉;

20

o dos R₈ geminales o vecinales forman juntos un radical alqueno C₃-C₈ o alqueno C₃-C₈, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, oxo o tioxo, y en donde 0, 1 ó 2 unidades de metileno no vecinales pueden estar reemplazadas por O, S o NR₉; y

25

cada R₉, independientemente de todos los demás R₉, es alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₆ o bencilo, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por oxo, tioxo, F y/u O-alquilo C₁-C₈; o es fenilo o heteroarilo C₁-C₅, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, Br, Cl, CO-alquilo C₁-C₈, COOH, CONH₂, CONH-alquilo C₁-C₈, CON(alquilo C₁-C₈)₂, SO₃H, SO₂Cl, SO₂NH₂, SO₂NH-alquilo C₁-C₈, SO₂N(alquilo C₁-C₈)₂, CN, NO₂, alquilo C₁-C₈, O-alquilo C₁-C₈, S-alquilo C₁-C₈ o N(alquilo C₁-C₈)₂;

30

o dos R₉ vecinales forman juntos -O-CO-O-, -O-CS-O-, -CO-N-CO-, -N-CO-N-, -N=S=N-, -N-C=C-, -O-C=C-, -S-C=C-, -O-C=N-, -S-C=N-, -N=N=N-, -N=C-C=C-, -C=N-C=C-, -N=C-C=N-, -C=N-N=C- o -C=N-C=N- o -C=C-C=C-, en donde cada -C= y -N- independientemente de todos los demás -C= y -N- están substituidos por H, F, oxo, tioxo, alquilo C₁-C₈ u O-alquilo C₁-C₈;

o dos R₉ geminales o vecinales forman juntos un radical alqueno C₃-C₈ o alqueno C₃-C₈, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por oxo o tioxo, y en donde 0, 1 ó 2 unidades de metileno no vecinales pueden estar reemplazadas por O, S o N(alquilo C₁-C₈).

35

Los colorantes considerados negros son aquéllos que en el color de la masa en dispersión en un substrato transparente, substancialmente incoloro (por ejemplo, barniz de acetobutirato de poliéster/celulosa, película de PVC o placa de poliéster), tienen una saturación de color C* ≤ 5 a opacidad total (espacio de color CIE 1976 L*C*h). En general, se puede conseguir fácilmente la opacidad (< 1% de transmitancia) que es satisfactoria para la colorimetría, según métodos de ensayo habituales, con una concentración de colorante de alrededor de 2 g/m²; de otro modo, habría que aumentar la concentración de colorante en el substrato.

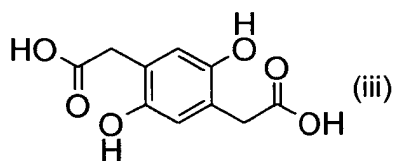
40

La reacción procede de un modo completamente satisfactorio, posiblemente incluso a pesar del bloqueo estérico por los substituyentes R₃, tales como cloro o metilo, por ejemplo. Los colorantes en los que R₃ es H, sin embargo, son particularmente preferidos por su tono incluso más negro, su menor migración y su mejor estabilidad frente a la luz, también en combinación con toda otra preferencia para R₄, R₅, R₆ y R₇.

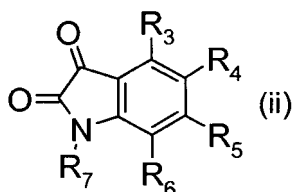
45

R₁ y R₂ son preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₈ o cicloalquilo C₅-C₈ sin substituir o substituido, más particularmente hidrógeno, alquilo C₁-C₈ sin substituir o cicloalquilo C₅-C₈, más preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o ciclohexilo, especialmente hidrógeno, metilo, etilo e isobutilo.

Se prefiere la reacción de un compuesto de fórmula



con un compuesto de fórmula



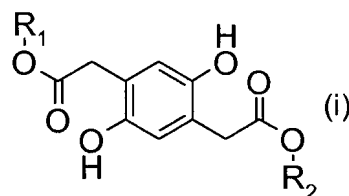
5

en una relación molar de 1:2.

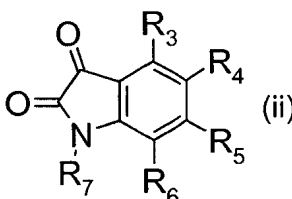
De forma particularmente preferente, R_3 , R_5 y R_7 son H y R_4 y R_6 son independientemente uno de otro H, F, Br, Cl, COOH , COOR_8 , CONH_2 , CONHR_8 , CONR_8R_8 , CN , COR_8 , SO_3H , SO_2Cl , SO_2NH_2 , SO_2NHR_8 , $\text{SO}_2\text{NR}_8\text{R}_8$, SO_2R_8 , NO_2 , R_8 , OR_8 o NHCOR_8 , o R_5 y R_6 forman juntos un radical 1,4-butadienileno.

10

Son especialmente preferidos los productos de reacción de un compuesto de fórmula



15 con un compuesto de fórmula

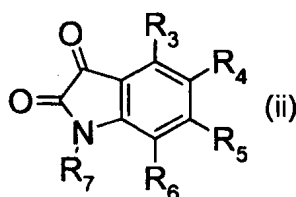


20 en una relación molar de 1:2, siendo seleccionado el compuesto de fórmula (ii) entre el grupo consistente en compuestos que tienen los siguientes patrones de sustitución:

- $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{NO}_2$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{OCH}_3$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{Cl}$;
- 25 • $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{F}$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{Br}$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{SO}_3\text{H}$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{COOH}$;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$;
- 30 • $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{NHCO}$ -alquilo C_1 - C_{18} , más particularmente NHCO -alquilo C_1 - C_{12} ;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{alquilo}$ C_1 - C_{20} , más particularmente alquilo C_1 - C_{14} ;
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{alcoxi}$ C_2 - C_{20} , más particularmente alcoxi C_2 - C_{14} ;
- $R_3 = R_5 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = R_6 = \text{CH}_3$;
- $R_3 = R_5 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = R_6 = \text{Cl}$;
- 35 • $R_3 = R_5 = R_7 = \text{H}$, $R_4 = \text{Cl}$, $R_6 = \text{CH}_3$;
- $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = \text{H}$, $R_7 = \text{CH}_3$;
- $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = \text{H}$, $R_7 = \text{C}_6\text{H}_5$; y
- $R_3 = R_4 = R_7 = \text{H}$, R_5 y R_6 juntos = 1,4-butadienileno.

40

En el caso del uso simultáneo o secuencial de dos o más compuestos de fórmula



(como se desvela más adelante), este patrón de sustitución preferido también se aplica a uno o más de los otros compuestos de fórmula (ii), más preferiblemente a todos los demás compuestos de fórmula (ii).

- 5 El catalizador en agua a 25°C tiene ventajosamente un $pK_a \leq 4,5$, preferiblemente un $pK_a \leq 2,0$. La cantidad de catalizador no es esencial *per se*; por ejemplo, es razonable una cantidad de $5 \cdot 10^{-3}$ a 5 mol de catalizador, preferiblemente de 0,1 a 1 mol de catalizador, por mol de compuesto de fórmula (i). Habría que señalar en el presente documento que, dependiendo del catalizador y del medio de reacción (y/o del solvente), puede resultar costoso e inconveniente eliminar el catalizador cuantitativamente del colorante negro deseado por los métodos habituales de lavado. Normalmente, es aceptable en la práctica, sin embargo, una pequeña cantidad residual de catalizador, de 1 ppb a un 5% en peso de catalizador, por ejemplo, preferiblemente de 1 ppm a un 0,5% en peso de catalizador, en base al producto en su conjunto, ya que es favorable para las propiedades de los colorantes, o al menos no es perjudicial. Para requerimientos particularmente rigurosos, se puede someter el colorante a los procedimientos convencionales de suspensión repetida con agua y solventes habituales, filtración y lavado hasta eliminar el catalizador por completo o hasta que la cantidad residual de catalizador ya no es detectable (< 1 ppb).

La reacción tiene normalmente lugar, aproximadamente, a una presión de $2 \cdot 10^2$ a $2 \cdot 10^6$ Pa y a una temperatura de 20 a 250°C, preferiblemente a una temperatura de 50 a 220°C. La reacción llega generalmente a término, en un aparato discontinuo, después de $\frac{1}{2}$ a 100 horas. En un aparato continuo, el tiempo de reacción puede ser substancialmente más corto, como en el caso, por ejemplo, del paso a través de una zona de reacción, a una temperatura de hasta 300°C, de un reactor o microrreactor.

Como medio de reacción, es posible utilizar cualquier composición o sustancia que sea inerte con respecto a los reactivos, al producto de reacción y al catalizador y que sea ácida o neutra y líquida a la temperatura de reacción. Son ventajosos los medios de reacción anhidros, como lo son también sus mezclas con hasta un 50% en peso de agua, en base a la cantidad de medio de reacción anhidro. Se da preferencia a los medios de reacción anhidros que son higroscópicos o que forman azeótropos con agua, eventualmente en mezclas entre sí y/o en una mezcla con agua.

Son medios de reacción inertes adecuados, por ejemplo, alcoholes, éteres, ácidos, ésteres, amidas, nitrilos, hidrocarburos eventualmente insaturados o halogenados, nitro, tío o compuestos polifuncionales correspondientes, tales como metanol, etanol, 2,2,2-trifluoroetanol, n-propanol, 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, isobutanol, alcohol sec-amílico, alcohol terc-amílico, 2-metoxietanol, 1-metoxipropan-2-ol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,5-pentanodiol, hexilenglicol, tiodiglicol, polietilenglicoles o polipropilenglicoles de bajo peso molecular, preferiblemente con un peso molecular de 100 a 800 (dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol 200, polietilenglicol 300, polietilenglicol 400, polietilenglicol 600, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicol P 400, polipropilenglicol P 425) y sus éteres (v.g., éter monometílico de óxido de propileno, éter monometílico de óxido de dipropileno), glicerol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 2-n-butoxietanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, dietilenglicol monobutil éter, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etanol o 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etanol; éter dietílico, éter dibutílico, tetrahidrofurano, dioxano, Dowtherm™ (v.g., A, G, J, MX, Q, RP o T), ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido isobutírico, ácido láctico, ácido 2-etilhexanoico; acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-propilo, propionato de isopropilo, propionato de butilo, lactato de metilo, isobutirato de metilo, carbonato de etileno, caprolactona, policaprolactona; acetamida, formamida, metilacetamida, metilformamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidona, caprolactama, valerolactama, 1,1,2,2-tetrametilurea; acetonitrilo, benzonitrilo; pentano, n-hexano, ciclohexano, metilciclohexano, 1,2-dimetilciclohexano, etilciclohexano, decalina, destilados de hidrocarburos libres de aromáticos, de bajo contenido en aromáticos o de alto contenido en aromáticos (v.g., fracciones ligeras o pesadas del petróleo, éter de petróleo, Solvesso™ 100, 150, 200, ShellSol™ D38, D40, D43, D60, DSC, D70, D80, D90, D100, D100 S); dicloroetano, tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno, benceno, tolueno, xileno, anisol, clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, o-cimeno, m-cimeno, p-cimeno, sec-butilbenceno, terc-butilbenceno, 2-pentilbenceno, isopent-2-ilbenceno, terc-amilbenceno, tetralina; nitrobenceno; sulfóxido de dimetilo, sulfolano; o ácido polifosfórico; y también sus mezclas entre sí y/o con agua.

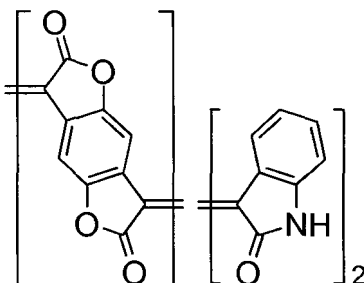
Son medios de reacción preferidos el ácido acético acuoso, el ácido acético glacial, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, el diclorobenceno, el nitrobenceno y los hidrocarburos saturados o aromáticos que hierven a una temperatura de 150 a 300°C, y también el ácido polifosfórico.

- 55 El agua puede ser eventualmente eliminada de la mezcla de reacción, preferiblemente de manera azeotrópica.

Sorprendentemente, sin embargo, se ha visto que ciertamente la reacción procede de un modo totalmente satisfactorio incluso sin eliminación del agua del medio de reacción. La adición de agentes que reaccionan con el agua, tales como anhídridos carboxílicos o cloruros de carbonilo, por otro lado, es generalmente indeseable, ya que estos agentes alteran el curso de la reacción y dan lugar a la formación de subproductos no deseados. Una excepción a esto es el ácido polifosfórico, puesto que su reacción con agua es suficientemente lenta. Ventajosamente, por supuesto, se evita también cualquier sustancia que dé lugar a la formación de subproductos no deseados con isatina.

Los pigmentos negros de la invención son generalmente aislados de una manera convencional en la técnica, por filtración y lavado del residuo del filtro, seguido de desecación a una temperatura de -30°C a 200°C , eventualmente a presión reducida. Los colorantes negros de la invención que son solubles en el medio de reacción son ventajosamente convertidos previamente en sales insolubles o transferidos a un medio líquido neutro o ácido con baja o ninguna disolvencia.

Los colorantes negros obtenibles según la invención se caracterizan por su fórmula empírica, que se ajusta a $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_2$ más dos veces la fórmula empírica del compuesto de fórmula (ii). En el infrarrojo, además, exhiben vibraciones de carbonilo, generalmente de 2 a 4, que con frecuencia se solapan con vibraciones a aproximadamente entre 1.610 cm^{-1} y 1.780 cm^{-1} . La fórmula empírica puede ser obtenida de la masa exacta del ion molecular en el espectro de masas (*v.g.*, LDI-MS) y/o del análisis elemental. Se supone, aunque no se ha demostrado hasta ahora, que los colorantes negros obtenibles según la invención son de fórmula



o sus tautómeros, pudiendo cada uno de los dos dobles enlaces exocíclicos, independientemente uno de otro, tener el isomerismo E o Z (el primero es más favorable estéricamente).

Los colorantes negros obtenibles según la invención están preferiblemente compuestos por partículas de pigmento no agregadas, caracterizadas por un tamaño medio de partícula L de 10 nm a 10 μm , teniendo preferiblemente un 60%-100% en peso, más preferiblemente un 80%--100% en peso, de las partículas un tamaño de partícula $L \pm \frac{1}{2}L$. El tamaño de partícula es el diámetro de la esfera equivalente ("Diámetro de velocidad de sedimentación equivalente" x_w). Los tamaños de partícula deben ser promediados según el peso de las partículas de cada fracción de tamaño.

Diferentes fracciones son de particular interés según la aplicación particular. Cuando se desea transparencia, para aplicaciones de tinta, pintura o electrónica, por ejemplo, se prefiere usar partículas de pigmento que tengan un tamaño medio de partícula L de $\sim 10\text{ nm}$ a $\sim 200\text{ nm}$. Se obtiene semiopacidad, para la coloración en masa de productos termoplásticos, por ejemplo, preferiblemente con partículas de pigmento que tienen un tamaño medio de partícula L de $\sim 201\text{ nm}$ a $\sim 400\text{ nm}$. Se obtienen pigmentaciones opacas, independientemente de la aplicación, preferiblemente con partículas de pigmento que tienen un tamaño medio de partícula L de $\sim 401\text{ nm}$ a $\sim 999\text{ nm}$. Para pigmentaciones de efecto, las partículas de pigmento que tienen un tamaño medio de partícula L de $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ a $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ poseen una particular idoneidad. En este contexto, una relación de aspecto ≥ 5 , particularmente en el caso de un tamaño medio de partícula $L \geq 400\text{ nm}$, da como resultado efectos ópticos y térmicos sorprendentes, tales como una gran reflectividad NIR. La relación de aspecto es la relación de la longitud de la partícula (dimensión mayor) con respecto a la altura de la partícula (dimensión menor). Se puede determinar la relación de aspecto según métodos que son conocidos *per se* para el experto - por ejemplo, del modo desvelado en PCT/EP 2008/067011.

El alquilo, alqueno o alquino puede ser de cadena lineal o ramificado. El alqueno es un alquilo mono- o poliinsaturado, siendo posible que dos o más dobles enlaces estén eventualmente aislados o conjugados. El alquino es alquilo o alqueno con uno o más casos de doble insaturación, siendo posible que los triples enlaces estén eventualmente aislados o que estén conjugados entre sí o con dobles enlaces. El cicloalquilo o cicloalqueno es alquilo o alqueno monocíclico o policíclico, respectivamente.

El alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ puede ser, por lo tanto, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, n-hexilo, heptilo, n-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo o tetracosilo.

El cicloalquilo C₃-C₂₄ puede ser, por lo tanto, por ejemplo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexilmetilo, trimetilciclohexilo, tuyilo, norbornilo, bornilo, norcarilo, carilo, mentilo, norpinilo, pinilo, 1-adamantilo, 2-adamantilo, 5 α -gonilo o 5 ξ -pregnilo.

5 El alqueno C₂-C₂₄ es, por ejemplo, vinilo, alilo, 2-propen-2-ilo, 2-buten-1-ilo, 3-buten-1-ilo, 1,3-butadien-2-ilo, 2-penten-1-ilo, 3-penten-2-ilo, 2-metil-1-buten-3-ilo, 2-metil-3-buten-2-ilo, 3-metil-2-buten-1-ilo, 1,4-pentadien-3-ilo o cualquier isómero de hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, dodecenilo, tetradecenilo, hexadecenilo, octadecenilo, eicosenilo, heneicosenilo, docosenilo, tetracosenilo, hexadienilo, octadienilo, nonadienilo, decadienilo, dodecadienilo, tetradecadienilo, hexadecadienilo, octadecadienilo o eicosadienilo.

10 El cicloalqueno C₃-C₂₄ es, por ejemplo, 2-ciclobuten-1-ilo, 2-ciclopenten-1-ilo, 2-ciclohexen-1-ilo, 3-ciclohexen-1-ilo, 2,4-ciclohexadien-1-ilo, 1-*p*-menten-8-ilo, 4(10)-tuyen-10-ilo, 2-norbornen-1-ilo, 2,5-norbornadien-1-ilo, 7,7-dimetil-2,4-norcaradien-3-ilo o alcanfenilo.

El alquinilo C₂-C₂₄ es, por ejemplo, 1-propin-3-ilo, 1-butin-4-ilo, 1-pentin-5-ilo, 2-metil-3-butin-2-ilo, 1,4-pentadiin-3-ilo, 1,3-pentadiin-5-ilo, 1-hexin-6-ilo, cis-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, trans-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, 1,3-hexadiin-5-ilo, 1-octin-8-ilo, 1-nonin-9-ilo, 1-decin-10-ilo o 1-tetracosin-24-ilo.

15 El aralquilo C₇-C₂₄ es, por ejemplo, bencilo, 2-bencil-2-propilo, β -feniletilo, 9-fluorenilo, α,α -dimetilbencilo, ω -fenilbutilo, ω -feniloctilo, ω -fenildodecilo o 3-metil-5-(1',1',3',3'-tetrametilbutil)bencilo. El aralquilo C₇-C₂₄ puede ser también, por ejemplo, 2,4,6-tri-terc-butilbencilo o 1-(3,5-dibencilfenil)-3-metil-2-propilo. Si el aralquilo C₇-C₂₄ está sustituido, entonces no sólo el resto de alquilo, sino también el resto de arilo, del grupo aralquilo pueden estar sustituidos, prefiriéndose esta última alternativa.

20 El arilo C₆-C₂₄ es, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenililo, 2-fluorenilo, fenantrilo, antraceno o terfenililo.

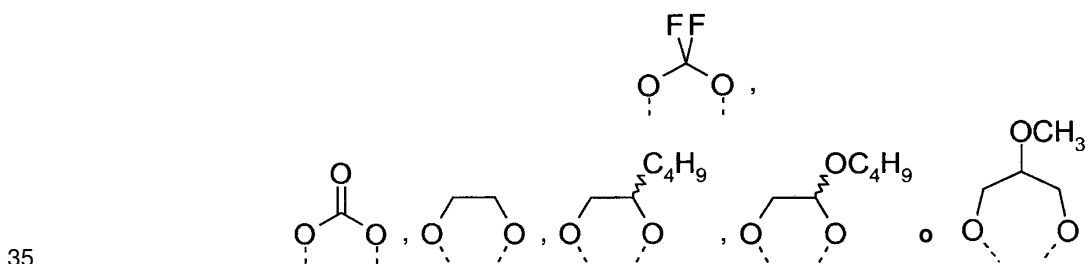
El halógeno es cloro, bromo, flúor o yodo, preferiblemente flúor sobre alquilo y flúor o cloro sobre arilo.

25 El heteroarilo C₁-C₁₂ es un radical insaturado o aromático que tiene 4n+2 electrones π conjugados, siendo ejemplos 2-tienilo, 2-furilo, 1-pirazolilo, 2-piridilo, 2-tiazolilo, 2-oxazolilo, 2-imidazolilo, isotiazolilo, triazinilo, triazolilo, tetrazolilo o cualquier otro sistema de anillo que esté compuesto por anillos de tiofeno, furano, piridina, tiazol, oxazol, imidazol, isotiazol, tiadiazol, triazol, piridina y benceno y que esté sin substituir o substituido por 1 a 6 grupos etilo, metilo, etileno y/o metileno.

El heterocicloalquilo C₂-C₁₂ es un radical de sistema de anillo insaturado o parcialmente insaturado, por ejemplo un epoxidilo, oxetanilo, aziridinilo, pirrolidilo, piperidilo, piperazinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, pirazolinilo, morfolinilo, quinuclidinilo u otro heteroarilo C₄-C₁₂ que esté hidrogenado una sola vez o múltiples veces.

30 Como ejemplos de anillos de 5 a 12 miembros, se incluyen ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo, preferiblemente ciclopentilo y más particularmente ciclohexilo.

Son radicales alquilandioxi C₁-C₆ no sustituidos o sustituidos, por ejemplo,



40 Más veces es, por ejemplo, de dos a diez veces. En consecuencia, un alquilo interrumpido y/o sustituido una o más veces por F y/u oxo puede ser, por ejemplo, CF₃, COCH₃, COCF₃, (CF₂)₅CH₃, CH₂OCH₃, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂OCOCH₃, CH₂COCH₂OH o CH₂(CH₂OCH₂)₁₀CH₃. El número de posibles substituyentes está, por supuesto, limitado por el número de átomos de H que pueden estar substituidos, y, en grupos que están interrumpidos más veces, los átomos de O interruptores están ventajosamente separados entre sí por al menos 2 átomos de C. En el aralquilo C₇-C₂₄ o el heteroaril(C₁-C₁₂)alquilo(C₁-C₈), el resto de alquilo está eventualmente substituido por oxo y tioxo.

45 El tamaño de partícula es ventajosamente determinado utilizando una suspensión de pigmento bien disperso y una centrífuga de disco Joyce-Löbl, siendo asignadas las partículas en base al peso, por ejemplo, a fracciones que tienen cada una amplitud de 20 nm. Se considera que el tamaño de partícula en este contexto es el diámetro de la esfera equivalente ("Diámetro de velocidad de sedimentación equivalente" x_w). Los tamaños de partícula tienen que ser promediados según el peso de las partículas de cada fracción de tamaño. Por supuesto, muchos parámetros pueden afectar a los resultados, y por ello, en caso de un procedimiento experimental inapropiado, sería incluso

posible obtener resultados incorrectos. La metodología que se describe a continuación, sin embargo, ha mostrado ser particularmente ventajosa y de buena reproducibilidad.

5 Para la dispersión y la desaglomeración del pigmento, se incorporan 2 g de pigmento, en un recipiente de vidrio de 200 ml estándar con tapa de rosca, a 48 g de barniz alquídico, consistente en 34,272 g de Alkydal[®] F310 (Bayer AG, D-Leverkusen, 60% en peso en Solventnaphthol[™]), 10,848 g de xileno, 1,152 g de n-butanol, 1,152 g de 1-metoxi-2-propanol y 0,576 g de una solución de 1 parte en peso de metilpolisiloxano de bajo peso molecular con una elevada fracción de siloxanos volátiles (aditivo para pinturas Baysilone[®] MA, Borchers GmbH, D-40764 Langenfeld) en 99 partes en peso de xileno.

10 Se añaden entonces 100 g de perlas de vidrio de 2 mm y se agita el recipiente en un dispositivo agitador (tipo Skandex[®], por ejemplo) hasta que se ve por microscopía óptica que el número de aglomerados mayores de aproximadamente 2 µm que quedan se ha hecho tan pequeño que no tienen ningún efecto substancial sobre los resultados de la medición. Se prefiere usar un instrumento 620 W BAS (Lau GmbH, D-58675 Hemer), que permite dispersar y desaglomerar un gran número de muestras al mismo tiempo. Este instrumento tiene una frecuencia de agitación de alrededor de 619 por minuto para un desplazamiento de 32 a 45 mm (dependiendo de la carga). El tiempo de dispersión y desaglomeración en este caso es típicamente de 1 a 6 horas, preferiblemente de 2 a 4 horas, más particularmente de 3 horas. Cuando se completan la dispersión y la desaglomeración, hay que evitar cualquier prolongación innecesaria del tiempo de dispersión y desaglomeración. Enfriando con una corriente de aire, se mantiene la temperatura ventajosamente en el rango de aproximadamente 20 a 50 °C.

20 Se introduce entonces 1 g de la dispersión de barniz alquídico resultante en 19 g de una mezcla líquida que está compuesta por 323 mg de nitrocelulosa que contiene un 20% en peso de plastificante (grado de tinta de impresión de baja viscosidad, grado de sustitución ~2,0, ~11,1% N, un 30% en peso en acetona produce, según ISO 14446, una viscosidad Höppler de 400 mPa·s; por ejemplo, virutas de NC AH 27 con un contenido del 20% en peso de citrato de acetiltributilo, Hagedorn NC GmbH/Osnabrück DE), 133 mg de etilcelulosa (grado de baja viscosidad, un 5% en tolueno/etanol 4:1 produce una viscosidad de 3-5,5 mPa·s en el viscosímetro Ubbelohde; por ejemplo, ETHOCEL[®] Std. 4, Dow Europe GmbH/Horgen CH), 11,704 g de acetato de etilo, 2,223 g de 1-acetoxi-2-etoxietano y 4,617 g de tolueno, y tiene típicamente una viscosidad de 1,870 cP y una densidad de 0,932 g/cm³. Después de 5 minutos de agitación, se trata la mezcla con 100 W de ultrasonido durante 1 minuto a aproximadamente 20-30 °C, preferiblemente utilizando un Sonifier[®] B12 (Branson, Danbury CT/ USA), con refrigeración externa con agua helada.

30 Con fines de medición, se inyectan 0,5 ml de la suspensión resultante del modo habitual en una centrífuga de disco Joyce-Löbl que tiene una cavidad de 10 ± 1 cm de diámetro y 6 ± 1 mm de espesor, a 10.000 revoluciones por minuto, estando la cavidad en gran parte llena de un líquido (fluido de espín) consistente en un 1,17% en peso de nitrocelulosa (como antes), un 0,48% en peso de etilcelulosa (como antes), un 42,41% en peso de acetato de etilo, un 8,06% en peso de 1-acetoxi-2-etoxietano, un 16,73% en peso de tolueno y un 31,15% en peso de percloroetileno (viscosidad ~1,7 cP/peso específico ~1,08 g/cm³). Por espectrofotometría, se cuantifican las partículas con el disco
35 en una posición virtualmente periférica.

Se determina el tamaño de partícula usando la ecuación de Stokes

$$T = \frac{6,299 \times 10^9 \cdot \eta}{d^2 \cdot N^2 \cdot p} \cdot \log_{10} \frac{R''}{R'}$$

40 en la que

T = tiempo de centrifugación en minutos;

d = tamaño de partícula en µm;

N = número de revoluciones por minuto (= 10.000);

p = diferencia de densidad entre las partículas y el llenado de fluido inicial, en mg/cm³;

45 η = viscosidad del fluido en poises;

R'' = radio en la posición de medición periférica del disco, en cm;

R' = radio en la posición de inyección cercana al centro del disco, en cm.

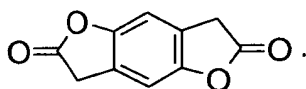
Dichas condiciones son familiares para el experto analista. Se puede determinar experimentalmente el peso específico de los colorantes obtenibles según la invención, tal como con un picnómetro, por ejemplo.

50 Alternativamente, también se puede determinar el tamaño de partícula por dispersión láser. Esta técnica es bien conocida *per se* y se dispone de instrumentos de precisión, por ejemplo, de Malvern Instruments Ltd. (Malvern, Worcestershire/UK). En general, se suspende el sólido a aproximadamente un 1% en agua junto con una gota de un copolímero soluble (por ejemplo, Luviskol[®] W73/BASF/polivinilpirrolidona/acetato de vinilo) y se dispersa en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante aproximadamente 5-10 minutos antes de la medición.

55 El procedimiento de la invención proporciona los colorantes negros deseados con un muy buen rendimiento. Una ventaja muy particular del procedimiento de la invención, además, es que, mediante la elección del medio de

reacción, es extremadamente fácil influir en el polimorfo cristalino y la cristalinidad. Esto abre una vía directa a nuevos polimorfos cristalinos. Estos últimos difieren ligeramente en dispersibilidad y estabilidad, y a veces también en su tono negro azabache.

- 5 Además, partiendo de un compuesto de fórmula (i), el procedimiento de la invención conduce, sorprendentemente, a una menor cantidad de subproductos relativamente solubles que el procedimiento de WO 00/24736, que parte de la bisbenzofuranona de fórmula

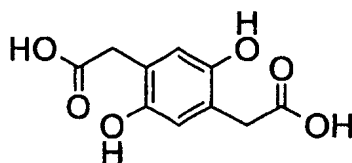


Como resultado, mejoran la migración y el corrimiento, y también la tendencia al amarilleamiento.

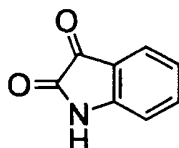
- 10 Por recristalización (por ejemplo, con otro solvente) y/o tratamiento mecánico (por ejemplo, en un molino húmedo o en un aparato de amasado), eventualmente en presencia de cristales semilla y/o ayudas de trituración (por ejemplo, cloruro de sodio o sulfato de sodio pulverizado), algunos de estos polimorfos cristalinos pueden convertirse posteriormente en otros, aunque, hablando en general, esto no es ni necesario ni ventajoso. La recristalización con el fin de aumentar la cristalinidad y de optimizar la distribución del tamaño de partícula, sin embargo, es sensata.
- 15 Con el fin de optimizar la distribución del tamaño de partícula, es también posible emplear trituración húmeda o amasado con sales. Ambas técnicas son conocidas *per se*, por ejemplo gracias a WO 01/04.215 (la amorfización, sin embargo, es eventual para los pigmentos de la invención) o WO 02/68.541 (en cuyo caso la densidad de potencia puede también ascender, por ejemplo, a 3,0 kJ·s⁻¹ o más por litro de espacio de trituración).

- 20 La invención, por consiguiente, también proporciona los siguientes polimorfos cristalinos ($^{\circ}2\theta/\text{CuK}\alpha$; se identifican las líneas en los diagramas de polvo de rayos X, además del número de brillo, según su intensidad relativa: $<33^{1/3}\%$ =w, $33^{1/3}$ - $66^{2/3}\%$ =m o $66^{2/3}$ -100%=s; generalmente no se incluyen líneas anchas muy débiles ni elevaciones):

- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de

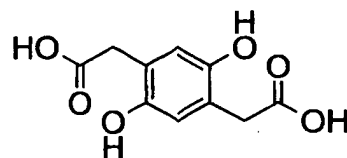


- 25 y

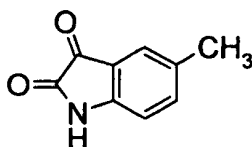


- 30 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica C₂₆H₁₂N₂O₆, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,8 s, 10,2 w, 12,6 s, 18,6 w, 21,8 w, 22,4 w, 24,4 m, 25,0 w, 26,7 m, 27,2 m y 28,8 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 1). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en policaprolactona de bajo peso molecular o tolueno, en cada caso con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



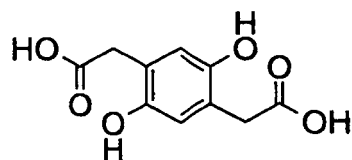
- 35 y



en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,2 s, 9,7 w, 11,6 s, 12,7 w, 19,2 w, 20,4 w, 21,5 w, 24,3 w, 25,0 w, 26,6 w y 28,5 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 4). Se obtiene ese polimorfo cristalino, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

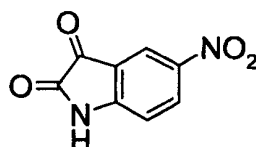
• El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

5



y

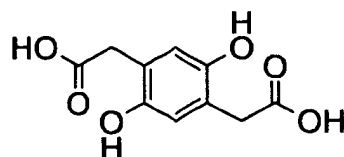
10



en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_4O_{10}$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,7 w, 12,6 m, 14,1 w, 15,7 w, 17,2 w, 19,6 w, 23,3 w, 24,8 w, 25,4 w, 27,6 s, 31,0 w y 34,3 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 5). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en ácido acético glacial con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

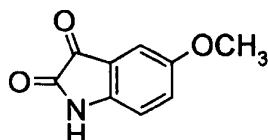
• El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

15



y

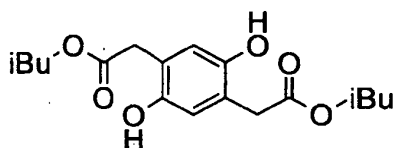
20



en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_8$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,0 s, 10,1 m, 11,8 s, 20,5 m, 21,8 m, 24,2 m, 26,3 s y 27,9 m $^{\circ}2\theta$ (Figura 7). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en ácido acético glacial con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

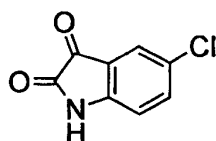
• El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

25



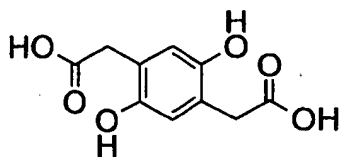
y

30

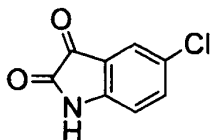


en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,1 m, 11,7 s, 19,2 w, 20,5 w, 22,6 m, 24,3 m, 25,6 w, 26,7 m, 27,1 m y 29,0 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 9). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

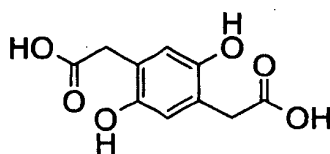


5 y

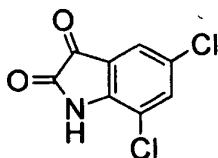


10 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 4,8 m, 12,6 m, 21,8 w, 24,9 m y 27,4 s $^{\circ}2\theta$ (Figura 11). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador, y es diferente del polimorfo cristalino que se forma cuando se usa el éster diisobutilico como reactivo (igualmente en tolueno).

- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

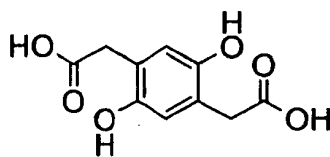


15 y

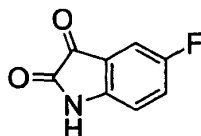


20 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_8N_2O_6Cl_4$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 5,9 w, 15,2 w, 23,9 w, 25,1 m y 26,8 s $^{\circ}2\theta$ (Figura 12). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

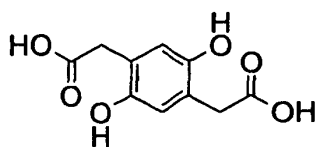


25 y

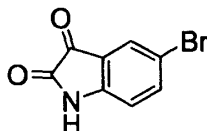


30 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6F_2$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,7 s, 14,8 m, 16,1 m, 19,9 m, 21,8 m, 22,3 m, 24,8 m, 26,8 s y 29,1 m $^{\circ}2\theta$ (Figura 14). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



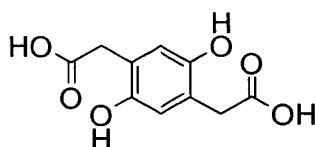
y



5

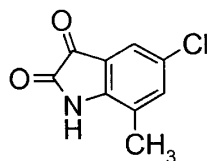
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Br_2$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 10,0 w, 11,6 m, 19,3 m, 20,6 w, 22,1 s, 23,3 w, 24,3 m, 25,4 m, 26,0 w, 26,8 w, 26,9 s, 28,8 w y 31,3 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 16). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- 10 • El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



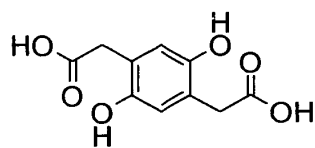
y

15



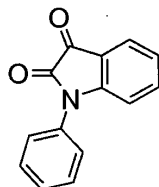
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{14}N_2O_6Cl_2$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,0 m, 7,0 m, 9,2 w, 11,1 s, 19,7 w, 20,6 m, 22,4 w, 25,0 m, 26,5 s y 28,3 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 17). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- 20 • El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



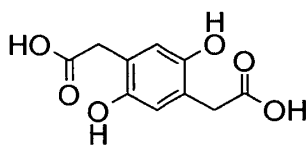
y

25

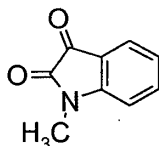


en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{38}H_{20}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,7 s, 9,6 w, 10,7 w, 14,4 w, 15,2 w, 19,9 w, 21,6 w y 25,3 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 18). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- 30 • El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



y

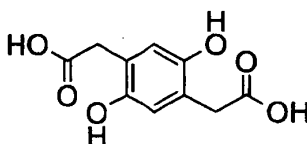


5

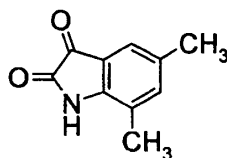
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 8,5 s, 10,7 w, 12,6 w, 13,2 w, 21,0 w, 21,9 w, 22,7 w, 24,5 w, 26,9 w y 28,6 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 19). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

• El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

10



y

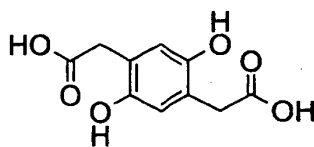


15

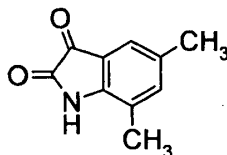
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{30}H_{20}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,4 s, 11,1 m, 11,8 m, 26,4 m y 26,9 m $^{\circ}2\theta$. A 6,9 y 26,2 - 27,0 $^{\circ}2\theta$, las líneas se resuelven pobremente (Figura 20). Esta mezcla probable de los dos polimorfos cristalinos anteriores es obtenida, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

• El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

20



y

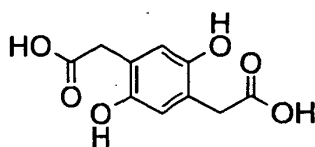


25

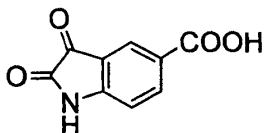
en una relación molar de 1:2 en tolueno con ácido p-toluensulfónico, seguido de recristalización con ácido acético glacial o N-metilpirrolidona, de fórmula empírica $C_{30}H_{20}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,9 s, 9,2 w, 11,1 s, 14,2 w, 20,3 w, 22,4 w y 26,3 m $^{\circ}2\theta$ (Figura 21).

• El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

30



y



5

en una relación molar de 1:2 con ácido p-toluensulfónico, de fórmula empírica $C_{30}H_{16}N_2O_{10}$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 10,6 s, 14,4 w, 16,7 w, 19,1 w, 23,7 w, 25,2 w, 26,6 w y 27,9 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 23). Se obtiene este polimorfo cristalino, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- 10 Las líneas con una débil intensidad relativa ($< 33^{1/3}\% = w$) no siempre son características y pueden a veces variar en intensidad o estar totalmente ausentes, dependiendo de la forma de cristal, de la preparación de la muestra y del método de registro o del grado de pureza. Con objeto de determinar la identidad de las muestras, por lo tanto, es normalmente suficiente comparar las líneas de intensidad relativa media o fuerte ($33^{1/3} - 66^{2/3}\% = m$ o $66^{2/3} - 100\% = s$). Los valores absolutos indicados de los números de brillo, obtenibles por medio de mediciones rutinarias habituales, pueden llevar una inexactitud de hasta alrededor de $\pm 0,2^{\circ}2\theta$, dependiendo de la preparación de la muestra y de las condiciones de medición, y la escala de los espectros, en relación a los valores absolutos, puede no sólo desviarse ligeramente, sino también estrecharse o alargarse en su extensión. La anchura de línea refleja el tamaño del cristalito y el grado de cristalinidad.

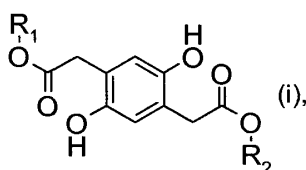
- 20 Un instrumento adecuado es, por ejemplo, un difractómetro Siemens D500/501. Es ventajoso producir una tableta del modo habitual, como se desvela, por ejemplo, en U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041 / A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction / Randomly Oriented Powder Mounts For X-Ray Powder Diffraction (<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/methods/romount.htm>).

- 25 Normalmente, estos polimorfos cristalinos están presentes preferiblemente substancialmente en forma de fase única. Con esto se quiere decir que otros polimorfos cristalinos están presentes en una cantidad de menos del 20% en peso, preferiblemente menos del 10% en peso, en base a la cantidad total de todos los polimorfos cristalinos. Las cantidades relativas de diferentes polimorfos cristalinos en una muestra pueden ser estimadas a partir de las áreas de las líneas diferentes más intensas, después de restar la línea basal en primer lugar. Alternativamente, se puede comparar el diagrama de polvo de rayos X con diagramas de polvo de rayos X de mezclas físicas de composición conocida.

- 30 Si se usa un medio de reacción acuoso, por ejemplo un medio de reacción que contenga de un 5% a un 50% en peso de agua, en base a la cantidad de medio de reacción libre de agua, entonces los polimorfos cristalinos obtenidos son generalmente diferentes de los obtenidos cuando se usa un medio de reacción anhidro, tal como tolueno o ácido acético glacial. Los polimorfos cristalinos obtenibles en presencia de agua son notables, especialmente en poliolefinas, por una buena estabilidad frente a la luz, una mejor dispersibilidad y tonos extraordinariamente negro azabache en el color de la masa, y también útiles tonos grises, algo verdosos, cuando se reducen con óxido de titanio. Además, pueden convertirse, con particular ventaja, en polimorfos cristalinos incluso más estables por medio de recristalización con solventes polares.

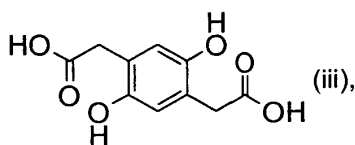
- 35 Los polimorfos cristalinos que son obtenibles en medios de reacción anhidros, por el contrario, son notables, en particular, para una mayor estabilidad frente a la luz en barnices (particularmente en barnices de poliéster/acetobutirato de celulosa). Cuando se reducen con óxido de titanio, típicamente producen tonos grises extraordinariamente neutros.

- 40 Sorprendentemente, es también posible según el procedimiento de la invención preparar soluciones sólidas y cristales mixtos por reacción de un compuesto de fórmula

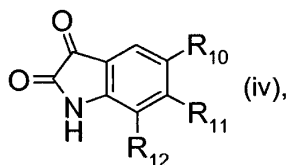


45

preferiblemente de fórmula



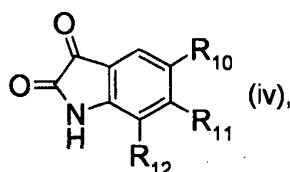
con dos o más compuestos de fórmula



5

en una relación molar global (i):(iv) de 1:2, en presencia de un catalizador ácido que, en agua a 25°C, tiene un pK ≤ 4,5. En este caso, se pueden obtener pigmentos polifásicos o monofásicos, prefiriéndose estos últimos. La idoneidad para formar soluciones sólidas y cristales mixtos, sin embargo, es poseída sólo por la isatina y ciertas isatinas sustituidas de fórmula

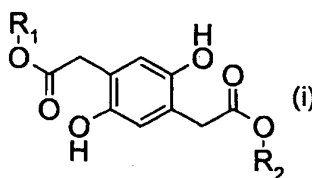
10



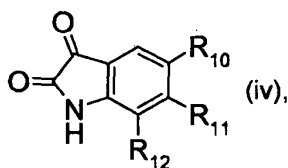
y, además, se ha de mantener una cantidad definida del componente principal.

La invención, por lo tanto, también proporciona un procedimiento de preparación de un colorante negro, caracterizado por el hecho de que el procedimiento es un procedimiento de una sola etapa, donde un compuesto de fórmula

15



se hace reaccionar con 2 a 5 compuestos de fórmula



20

donde

R₁₀ es H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, F, Cl, Br, NO₂, CN, COOH o SO₃H,
 R₁₁ es H, NO₂, CN, COOH o SO₃H y
 R₁₂ es H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, F o Cl,

25 en una relación molar global (i):(iv) de 1:2, en presencia de un catalizador que, en agua a 25°C, tiene un pka ≤4,5, siendo la cantidad de uno de los compuestos de fórmula (iv) de un 50% a un 80% en peso, en base a la cantidad total de todos los compuestos de fórmula (iv).

Preferiblemente, R₁₀ es H, CH₃, OCH₃, F, Cl, Br, NO₂ o SO₃H; R₁₁ es H o SO₃H, y R₁₂ es H, CH₃ o Cl. De un modo particularmente preferente, R₁₀ es H, CH₃ o Cl, R₁₁ es H y R₁₂ es H, CH₃ o Cl. Se da una preferencia muy particular a los compuestos de fórmula (iv) en donde R₁₀ = R₁₁ = R₁₂ = H, R₁₀=CH₃/R₁₁=R₁₂=H, R₁₀=Cl/R₁₁=R₁₂=H, R₁₀=OCH₃/R₁₁=R₁₂=H, R₁₀=NO₂/R₁₁=R₁₂=H, R₁₁=H/R₁₀=R₁₂=CH₃ o R₁₁=H/R₁₀=R₁₂=Cl.

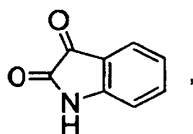
30

Los compuestos (i) y (iv) para la reacción, preferiblemente (iii) y (iv), pueden estar todos incluidos en la carga inicial o pueden ser añadidos simultáneamente o en cualquier orden. Cuando no todos los compuestos (iv) están incluidos

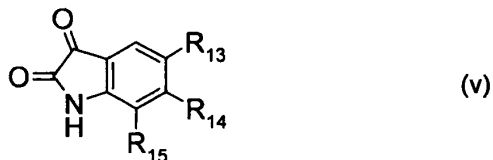
en la carga inicial, es generalmente favorable mantener la relación final indicada anteriormente para los compuestos de fórmula (iv) a través de toda la reacción. Así, por ejemplo, la reacción puede comenzar con una mezcla de dos compuestos de fórmula (iv) en una relación de pesos de 50:50, para producir un polimorfo cristalino particular, y puede luego continuar con una relación de pesos de 80:20, en cuyo caso el polimorfo cristalino ya no sufre cambio alguno.

Sorprendentemente, en muchos casos, dependiendo del medio de reacción, se forman polimorfos cristalinos que difieren significativamente de las fases cristalinas de los productos que se forman cuando sólo reacciona uno de los mismos compuestos de fórmula (iv). En otras palabras, ventajosamente se forman nuevos polimorfos cristalinos más estables, preferiblemente polimorfos cristalinos de una sola fase o cristales mixtos de una sola fase, cuya red cristalina puede servir como hospedador para moléculas huésped que posiblemente son estequiométricamente superfluas en la red cristalina de una sola fase ideal.

Como componente principal de fórmula (iv), el compuesto de fórmula



y, como componente secundario de fórmula (iv), un compuesto de fórmula



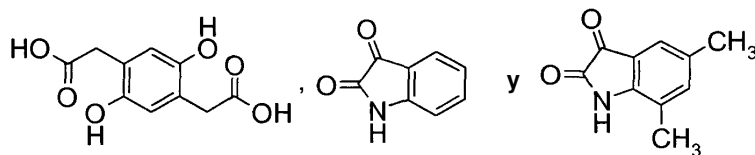
se hacen reaccionar preferiblemente con el compuesto de fórmula (i), donde

R₁₃ es H, CH₃, OCH₃, OG, F, Cl, Br, NO₂ o SO₃H y
R₁₄ es H o SO₃H, y R₁₅ es H, Cl o CH₃.

Los cristales mixtos y las soluciones sólidas de la invención son notables especialmente por una gran dispersibilidad, un gran poder tintóreo, tonos negros ventajosos y grandes estabilidades (en particular, mayor estabilidad frente a la intemperie). Son particularmente ventajosos en aplicaciones de pinturas (especialmente en barnices de poliéster/acetobutirato de celulosa).

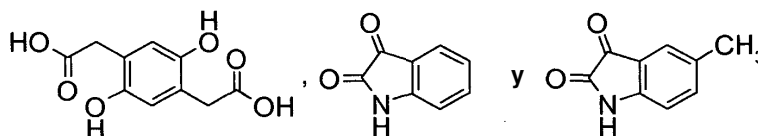
La invención, por consiguiente, proporciona también los siguientes polimorfos cristalinos ($2\theta/\text{CuK}\alpha$; se identifican las líneas en los diagramas de polvo de rayos X, además del número de brillo, según su intensidad relativa: $< 33^{1/3}\% = w$, o ; generalmente no se incluyen líneas anchas muy débiles ni elevaciones):

- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas C₂₆H₁₂N₂O₆, C₂₈H₁₆N₂O₆ y C₃₀H₂₀N₂O₆, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,6 s, 9,5 w, 11,8 s, 20,7 w, 24,7 m, 26,4 m y 28,4 m 2θ (Figura 25). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas C₂₆H₁₂N₂O₆ y C₃₀H₂₀N₂O₆, y se obtiene, por ejemplo, en tolueno, clorobenceno o ácido acético glacial con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

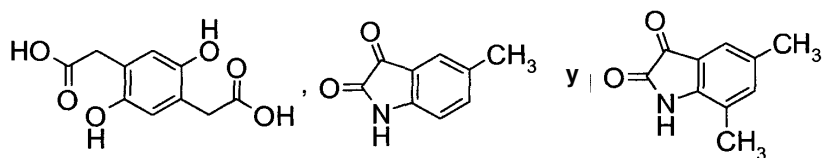
- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas C₂₆H₁₂N₂O₆, C₂₇H₁₄N₂O₆ y C₂₈H₁₆N₂O₆, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,4 s, 10,0 w, 11,9 s, 18,8 w, 20,1 w,

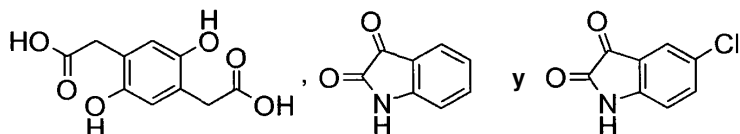
22,1 w, 24,1 m, 25,0 w, 26,6 m y 28,6 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 26). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$ y $C_{28}H_{16}N_2O_6$ y corresponde esencialmente al del compuesto puro de la fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_6$ (Figura 4). Se obtiene, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- 5 • El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



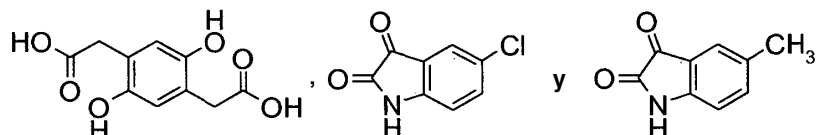
- 10 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{28}H_{16}N_2O_6$, $C_{29}H_{18}N_2O_6$ y $C_{30}H_{20}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,2 s, 9,3 w, 11,3 s, 19,4 w, 20,6 w, 24,5 w, 26,4 m, 26,9 w y 28,3 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 27). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{28}H_{16}N_2O_6$ y $C_{30}H_{20}N_2O_6$ y se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador. Es también diferente del polimorfo cristalino del producto de la misma composición que se obtiene en ácido acético glacial.

- 15 • El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



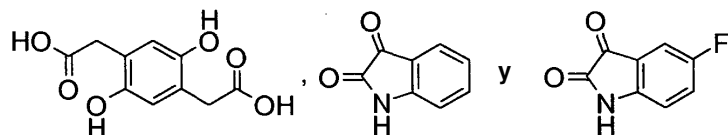
- 20 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{26}H_{11}N_2O_6Cl$ y $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,2 s, 7,4 s, 10,3 w, 11,9 m, 12,2 s, 13,3 w, 18,9 w, 20,2 w, 22,8 m, 24,1 s, 25,3 w, 26,8 s y 29,0 m $^{\circ}2\theta$ (Figura 28). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{28}H_{16}N_2O_6$ y $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$ y se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



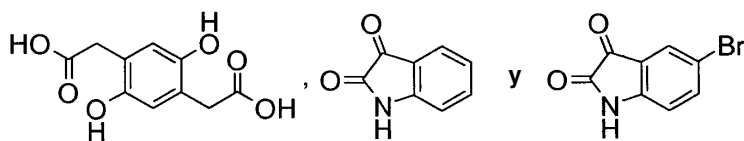
- 25 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, $C_{27}H_{13}N_2O_6Cl$ y $C_{28}H_{16}N_2O_6$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,1 s, 11,6 s, 19,2 w, 20,4 w, 21,9 w, 24,2 m, 25,2 w, 26,7 s y 28,7 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 29). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$ y $C_{28}H_{16}N_2O_6$ y se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- 30 • El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



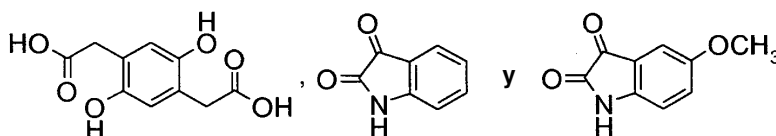
- 35 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{26}H_{11}N_2O_6F$ y $C_{26}H_{10}N_2O_6F_2$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,6 s, 13,5 w, 14,7 m, 15,9 w, 19,8 m, 21,6 m, 22,3 w, 24,6 m, 26,6 s y 28,8 m $^{\circ}2\theta$ (Figura 30). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$ y $C_{26}H_{10}N_2O_6F_2$ y se obtiene, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



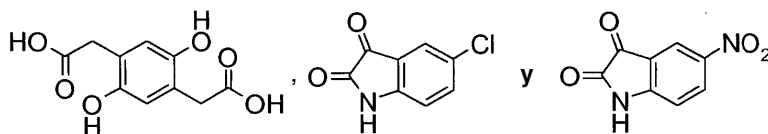
- 5 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{26}H_{11}N_2O_6Br$ y $C_{26}H_{10}N_2O_6Br_2$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,1 m, 10,2 m, 11,8 s, 13,1 w, 18,8 m, 20,2 m, 22,7 s, 24,0 s, 25,3 m, 26,5 s, 26,8 s y 28,8 m $^{\circ}2\theta$ (Figura 31). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$ y $C_{26}H_{10}N_2O_6Br_2$ y se obtiene, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

• El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



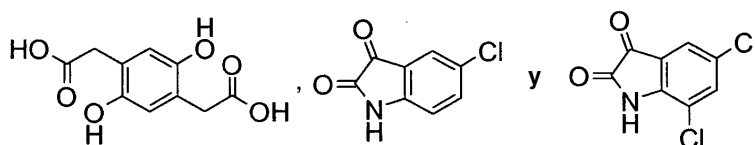
- 10 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{27}H_{14}N_2O_7$ y $C_{28}H_{16}N_2O_8$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,0 s, 10,4 w, 11,6 m, 19,0 w, 20,3 w, 22,3 w, 24,0 w, 25,3 w, 26,5 m y 28,7 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 32). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$ y $C_{28}H_{16}N_2O_8$ y se obtiene, por ejemplo, en clorobenceno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- 15 • El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



- 20 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, $C_{26}H_{10}N_3O_8Cl$ y $C_{26}H_{10}N_4O_{10}$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,1 m, 11,9 m, 13,5 w, 15,0 w, 16,5 w, 22,6 w, 24,1 w, 24,7 w y 26,9 s $^{\circ}2\theta$ (Figura 33). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$ y $C_{26}H_{10}N_4O_{10}$ y se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

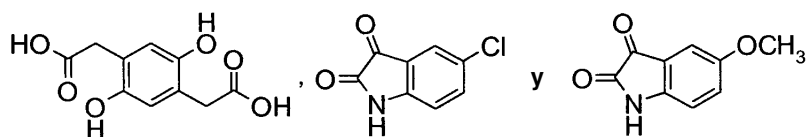
• El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de



- 25 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, $C_{26}H_9N_2O_6Cl_3$ y $C_{26}H_8N_2O_6Cl_4$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 4,6 s, 9,3 w, 11,6 m, 14,2 w, 17,1 w, 18,8 w, 22,1 w, 25,4 m, 26,0 m y 27,5 s $^{\circ}2\theta$ (Figura 34). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$ y $C_{26}H_8N_2O_6Cl_4$ y se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

- 30

• El producto de reacción obtenible por catálisis ácida de

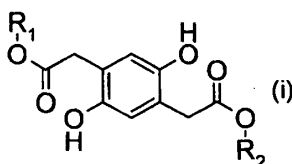


- 35 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, $C_{27}H_{13}N_2O_7Cl$ y $C_{28}H_{16}N_2O_8$, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,0 s, 11,2 s, 12,7 w, 19,4 w, 20,7 w, 21,6 w, 22,5 w, 24,3 w, 25,3 w, 26,8 m y 28,7 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 35). Este polimorfo cristalino es diferente de los de los compuestos puros de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$ y $C_{28}H_{16}N_2O_8$ y se obtiene, por ejemplo, en tolueno con ácido p-toluensulfónico como catalizador.

Si no se desea la preparación de cristales mixtos verdaderos y soluciones sólidas (por razones de coste, por ejemplo), entonces es también posible aumentar la cantidad de componente principal de fórmula (iv). En este caso, los componentes secundarios de fórmula (iv), a una concentración, por ejemplo, del 0,1% al 15% en peso, preferiblemente del 0,5% al 12% en peso, en base a la cantidad total de todos los compuestos de fórmula (iv), pueden ventajosamente inhibir el crecimiento del cristal o dar lugar al polimorfo cristalino diana.

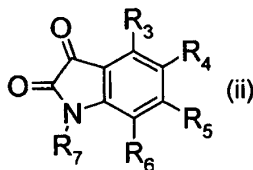
Dado que irrelevante en el presente documento si se producen soluciones sólidas, no hay ninguna restricción sobre la selección de componentes secundarios para uso como inhibidores del crecimiento del cristal o efectores de polimorfos cristalinos. Alternativamente a la adición simultánea, por supuesto, es también posible hacer que primeramente reaccione una porción del compuesto de fórmula (i) con una porción o la totalidad del componente secundario de fórmula (iv), en una relación molar global de 1:2, y continuar luego la reacción con el resto del compuesto de fórmula (i) y del componente principal de fórmula (iv) y, cuando está presente, el resto del componente secundario de fórmula (iv), o es posible hacer primeramente que reaccione una porción del compuesto de fórmula (i) con una porción o la totalidad del componente principal de fórmula (iv), en una relación molar global de 1:2, y luego continuar la reacción con el resto del compuesto de fórmula (i) y del componente secundario de fórmula (iv) y, cuando está presente, el resto del componente principal de fórmula (iv).

La invención, por lo tanto, también proporciona un procedimiento de preparación de un colorante negro, caracterizado por el hecho de que el procedimiento es un procedimiento de una sola etapa, donde un compuesto de fórmula



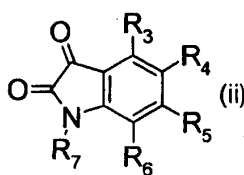
20

se hace reaccionar con 2 a 5 compuestos de fórmula



en una relación molar global de (i):(ii) de 1:2, en presencia de un catalizador que, en agua a 25°C, tiene un pka ≤ 4,5, siendo la cantidad de uno de los compuestos de fórmula (ii) del 85% al 99,9% en peso, en base a la cantidad total de todos los compuestos de fórmula (ii), y siendo añadidos los compuestos de fórmula

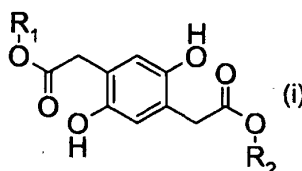
25



simultáneamente o en cualquier orden antes o durante la reacción.

La invención, además, también proporciona una composición de colorante negro que comprende los productos de reacción de un compuesto de fórmula

30

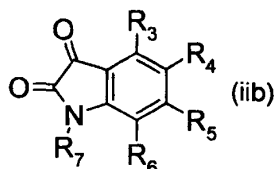


con un compuesto de fórmula

35



y 1 a 4 compuestos más de fórmula



5 en una relación molar global (i):(ii) de 1:2, en presencia de un catalizador que, en agua a 25°C, tiene un $pK_a \leq 4,5$, siendo la cantidad del compuesto de fórmula (ia) del 85% al 99,9% en peso, en base a la cantidad total de los compuestos de las fórmulas (ia) y (iib), y teniendo R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 en las fórmulas (ia) y (iib), independientemente unos de otros, la misma definición que en la fórmula (ii) anterior; con la condición de que los compuestos de fórmula (ia) y todos los demás compuestos de fórmula (iib) sean diferentes.

10 El compuesto de fórmula (ia) es preferiblemente isatina no sustituida o 5-metilisatina, más preferiblemente isatina no sustituida.

En las fórmulas (ia) y (iib), preferiblemente uno de los radicales R_3 , R_4 , R_5 , R_6 o R_7 , preferiblemente R_4 , es alquilo C_1-C_{16} , alcoxi C_1-C_{16} , cicloalquilo C_3-C_{16} , cicloalcoxi C_3-C_{16} , alquenoilo C_2-C_{16} o alquenoxi C_2-C_{16} , más preferiblemente alquilo C_3-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_6 , alcoxi C_3-C_{12} o cicloalcoxi C_5-C_6 , muy preferiblemente alquilo C_4-C_8 o alcoxi C_4-C_8 , más particularmente n-butilo, isobutilo, terc-butilo, 3-pentilo, n-hexilo, ciclohexilo, 2-etilhexilo, n-octilo, laurilo o miristilo, y los otros cuatro de los radicales R_3 , R_4 , R_5 , R_6 o R_7 son cada uno H.

Los pigmentos de la invención, modificados mediante componentes añadidos, son notables especialmente por el gran poder tintóreo, los ventajosos tonos negro azabache y las grandes estabilidades. Son ventajosos, en particular, en aplicaciones de pinturas y en la coloración en masa de plásticos.

20 Es, por supuesto, también posible que todos los colorantes, mezclas de colorantes, cristales mixtos y soluciones sólidas obtenibles según la invención sufran otra modificación química tras su preparación, incluyéndose como ejemplos de dicha modificación la sulfonación, la reducción de grupos nitro a amino, la esterificación o la neutralización de grupos ácidos para formar sales. Estos compuestos negros modificados pueden ser usados como colorantes o pigmentos del mismo modo que sus materiales de partida. Se da preferencia en el presente documento a la sulfonación, la clorosulfonación, la neutralización de grupos carboxilo y sulfo y la formación de amidas a partir de grupos SO_2Cl . Los grupos carboxilo y sulfo se convierten ventajosamente en grupos COO y SO_3 con bases, más particularmente bases fuertes. Como ejemplos de bases adecuadas, se incluyen hidróxidos, óxidos o amiduros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, óxido de aluminio, amoníaco y aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias. Se da preferencia a los hidróxidos de metales alcalinotérreos y a las aminas cuaternarias. Las aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias están preferiblemente sustituidas sobre el N por alquilo C_1-C_{30} , alquenoilo C_2-C_{30} , alquinoilo C_2-C_{30} , aralquilo C_7-C_{30} o arilo C_6-C_{30} , siendo posible que estos substituyentes hidrocarbonados sean lineales o ramificados, que estén sin interrumpir o interrumpidos una o más veces por carbonilo, -O-, -S- y/o



y/o que estén sin substituir o substituidos una o más veces por halógeno, hidroxilo, amino, carboxilo o sulfo. Los colorantes que han sufrido otra modificación química tienen igualmente tonos negros como el carbón y tienen interés más particularmente para aplicaciones en las que se requiere una polaridad superficial relativamente baja.

40 Sorprendentemente, se ha visto que los colorantes obtenibles según la invención, en combinación con aditivos básicos, tales como aminas bloqueadas (HALS) y/o absorbentes de UV de tipo benzotriazol o triazina, dan lugar a pinturas y plásticos negro azabache en los que la estabilidad frente a la intemperie del material de la matriz aumenta en comparación con los pigmentos negros conocidos, tales como el negro de carbón.

La invención, en consecuencia, también proporciona el uso de un colorante de la invención para dar color a un material de alto peso molecular en la masa, y también un material de alto peso molecular coloreado en masa que contiene de un 0,01% a un 70% en peso, preferiblemente de un 0,05% a un 30% en peso, de un colorante de la invención, y de un 0,01% a un 20% en peso, preferiblemente de un 0,1% a un 10% en peso, más preferiblemente de

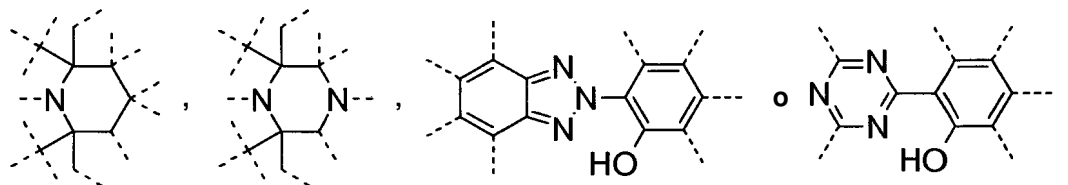
un 0,2% a un 5%, de un estabilizador frente a la luz básico o de una mezcla de estabilizadores frente a la luz básicos, en base en cada caso al material de alto peso molecular coloreado total.

Son estabilizadores frente a la luz ventajosos los que dan lugar a un aumento en la estabilidad frente a la luz en al menos un 50% a una concentración del 1,0% en peso, en base al material de alto peso molecular coloreado total. Esto significa que el tiempo transcurrido hasta que, en una prueba de estabilidad frente a la luz acelerada, se produce un cambio significativo en la estructura superficial o en las propiedades mecánicas, en presencia de un 1% de estabilizador frente a la luz, es al menos un 150% del tiempo que da como resultado el mismo cambio en la estructura superficial o en las propiedades mecánicas en ausencia del estabilizador frente a la luz.

Los estabilizadores frente a la luz básicos preferiblemente tienen un pK_a o pK_{BH^+} de ≥ 8 . Se puede medir el pK_a o pK_{BH^+} de un estabilizador frente a la luz en agua o un solvente neutro acuoso, o, si se desea, también se puede calcular por métodos ordinarios.

Los estabilizadores frente a la luz preferiblemente tienen un grupo amino secundario, nitroxilo, hidroxilamino o alcoxi-amino, o también un grupo $-N=$, que está en tautomerismo con un fenol o forma un enlace de hidrógeno con el protón del fenol. Es, por supuesto, también posible usar mezclas de estabilizadores frente a la luz, en cuyo caso, por ejemplo, se pueden combinar de 2 a 12 estabilizadores frente a la luz con las mismas subestructuras activas o también con subestructuras activas diferentes.

Son estabilizadores frente a la luz particularmente preferidos los que comprenden las siguientes subestructuras:



- 20 Son aminas estéricamente bloqueadas, por ejemplo, el sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), el succinato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), el sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperid-4-ilo), el sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), el éster bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidílico) del ácido n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalónico, el producto de condensación de 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, los productos de condensación lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina, el nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), el 1,2,3,4-butanotetraoato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), la 1,1'-(1,2-etanodil)bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), la 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, la 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el 2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butylbencil)malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), la 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]decano-2,4-diona, el sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), el succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), los productos de condensación lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el producto de condensación de 2-cloro-4,6-di(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el producto de condensación de 2-cloro-4,6-di(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, la 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4,5]decano-2,4-diona, la 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidino-2,5-diona, la 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidino-2,5-diona, la mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de condensación de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el producto de condensación de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y también 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Nº Reg. CAS [136504-96-6]); el producto de condensación de 1,6-diaminohexano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y también N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Nº Reg. CAS [192268-64-7]); la N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, la N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, el 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano, el producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano y epiclohidrina, el 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, la N,N'-bisformil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, el diéster de ácido 4-metoximetilmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, el poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, el producto de reacción del copolímero de anhídrido maleico- α -olefina y 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, las 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazinas, la 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, la 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el Sanduvor® (Clariant; Nº Reg. CAS 106917-31-1), la 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperid-4-ilo)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, las 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-on-4-il)amino)-s-triazinas o las 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-on-4-il)amino)-s-triazinas.
- 55 Las 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas son, por ejemplo, la 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2-

hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxiopropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, la 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxiopropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, la 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, la 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxiopropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina o 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

Los 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles son, por ejemplo, el 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, el 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, el 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, el 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, el 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, el 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, el 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, el 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol, el 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, el 2-(3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, el 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, el 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, el 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, el 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, el 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, el 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, el 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, el 2,2'-metilenebis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]benzotriazol con polietilenglicol 300;



donde R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo; el 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]benzotriazol; y el 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil)fenil]benzotriazol.

Se puede hacer referencia adicionalmente a los estabilizadores frente a la luz básicos que se desvelan en US 6 392 041, EP 1 263 855, US 6 828 364, WO03/016388, CH 480 090, CH 480 091, CH 484 695, DE 4 444 258, DE 10 009 286, DE 19 500 441, DE 19 536 376, DE 19 538 950, DE 19 541 941, DE 19 701 718, DE 19 701 719, DE 19 723 582, EP 165 608, EP 200190, EP 280 653, EP 280 654, EP 310 083, EP 345 212, EP 357 545, EP 395 938, EP 425 429, EP 434608, EP 434 619, EP 441 746, EP 442 847, EP 444 323, EP 453 396, EP 453 405, EP 458 741, EP 459 950, EP 466 647, EP 468 921, EP 483 488, EP 497 734, EP 500 496, EP 502 816, EP 502 821, EP 506 615, EP 512 946, EP 520 938, EP 523 006, EP 526 399, EP 530135, EP 531 258, EP 546 993, EP 556156, EP 557 247, EP 577 559, EP 584 044, EP 603130, EP 604 980, EP 618 205, EP 621266, EP 648 753, EP 648 754, EP 649 841, EP 654 469, EP 659 877, EP 665 294, EP 679 691, EP 682145, EP 693 483, EP 697 481, EP 704 437, EP 704 444, EP 704 560, EP 706 083, EP 711 804, EP 743 309, EP 744 632, EP 750 011, EP 816 346, EP 824119, EP 824 909, EP 825 226, EP 826 675, EP 870 797, EP 878 469, EP 899 302, EP 900 823, EP 941989, EP 946 631, EP 964 096, EP 1 005 325, EP 1 033 243, EP 1 104 781, EP 1 127 912, EP 1298 126, EP 1 308 084, EP 1 308 308, EP 1 308 311, EP 1 346 845, FR 2 363133, GB 2 289 290, GB 2 290 745, GB 2 293 823, GB 2 297 091, GB 2 344 596, GB 2 361 005, GB 2 367 824, JP S48 / 38 338, JP H07 / 18 585, JP H07 / 134 360, JP H08 / 151 480, JP H08 / 188 737, JP H08 / 193180, JP H08 / 267 915, JP H08 / 224049, JP H09 / 176 476, JP H09 / 187 906, JP H09 / 194682, JP H09 / 20 760, JP H09 / 22 099, JP H09 / 227 794, J P H09 / 52 916, JP H09 / 59 263, JP H10/1 599, JP H10 / 17 556, JP H10 / 44 356, JP H10 / 44 357, JP H10 / 44 358, JP H10 / 60 212, JP H10 / 110 140, JP H10 / 17 557, JP H10 / 204 284, JP H11 / 71 355, JP H11 / 71 356, JP H11 / 160 840, JP H11 / 174 638, JP H11 / 181 304, JP 2000 / 44 901, JP 2000 / 136 270, JP 2000 / 154 322, JP 2000 / 191918, JP 2001 / 92 082, JP 2001 / 277 720, JP 2002 / 38 027, J P 2002 / 160 452, J P 2002 / 226 522, US 3113 940, US 3113 941, US 3113 942, US 3118 887, US 3134 749, US 3 242175, US 3 244 708, US 3 249 608, US 3 423 360, US 3 442 898, US 3 444164, US 3 496134, US 3 535 318, US 3 641 213, US 3 843 371, US 3 845 049, US 4 826 978, US 5 231 135, US 5 288 867, US 5 462 846, US 5 489 503, US 5 563 224, US 5 585 422, US 5 686 233, US 5 714 530, US 5 721 298, US 5 726 310, US 5 753 729, US 5 760 228, US 5 780 214, US 5 871 669, US 5 955 060, US 5 959 008, US 5 984 976, US 5 998116, US 6 013 704, US 6 057 444, US 6 060 543, US 6 111 103, US 6 117 997, US 6 184 375, US 6 346 619, US 6 495122, US 6 558 887, US 6 562 083, US 6 632 944, US 6 706 215, US 6 773 861, US 2003 / 0146 412, WO 86 / 03 528, WO 94 / 01 878, WO 94 / 05 645, WO 95 / 22 959, WO 96 / 17 009, WO 96 / 28 431, WO 96 / 29 302, WO 96 / 33 237, WO 97 / 03 642, WO 97 / 03 643, WO 97 / 36 880, WO 97 / 40 409, WO 98 / 03 489, WO 98 / 06 575, WO 98 / 22 447, WO 98 / 27146, WO 98 / 27168, WO 98 / 55 526, WO 98 / 58 995, WO 99 / 26 934, WO 99 / 26 935, WO 99 / 55 47 1, WO 99 / 57 189, WO 99 / 67 223, WO 99 / 67 224, WO 99 / 67 225, WO 99 / 67 226, WO 99 / 67 227, WO 99 / 67 246, WO 00 / 14 074, WO 00 / 14 075, WO 00 / 14 076, WO 00 / 14 077, WO 00 / 22 020, WO 00 / 25 730, WO 00 / 25 731, WO 00 / 29 392, WO 00 / 39 209, WO 00 / 61 685, WO 00 / 66 675, WO 00 / 78 277, WO 01 / 47 900, WO 01 / 57 124, WO 01 / 62 821, WO 01 / 79 340, WO 01 / 90 233, WO 01 190 244, WO 02 / 28 854, WO 03 / 04 557, WO 03 / 35 734, WO 03 / 60 001, WO 03 70 819, WO 04 / 00 921, WO 04 / 104 081, WO 02 / 36 579, WO 06/82145, WO 06 /

131 466, WO 06 / 131 469 y Mod. Plast. Proc. and Appl. 2002, 24, y también a los muchos productos comerciales que tienen las subestructuras desveladas anteriormente.

5 Los colorantes negros de la invención pueden ser usados para colorear pinturas, tintas de impresión y plásticos en la masa. La invención, por consiguiente, también proporciona el uso de colorantes de la invención y colorantes preparados según la invención para colorear pinturas, tintas de impresión y plásticos en la masa, y también un material de alto peso molecular coloreado en masa que contiene de un 0,01% a un 70% en peso, en base al material de alto peso molecular coloreado total, de un colorante de la invención o preparado según la invención. Se prefiere utilizar pigmentos de la invención de una sola fase en los que estén presentes otros polimorfos cristalinos en una cantidad de menos de un 20% en peso, preferiblemente menos de un 10% en peso, en base a la cantidad total de todos los polimorfos cristalinos.

10 El material orgánico de alto peso molecular que se ha de colorear según la invención puede ser de origen natural o sintético y tiene típicamente un peso molecular en el rango de 10^3 a 10^8 g/mol. Dichos materiales pueden ser, por ejemplo, resinas naturales o aceites secantes, caucho o caseína, o substancias naturales modificadas, tales como caucho clorado, resinas alquídicas modificadas con aceite, viscosa y éteres o ésteres de celulosa, tales como acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetobutirato de celulosa o nitrocelulosa, pero más particularmente polímeros orgánicos totalmente sintéticos (tanto termoendurecibles como termoplásticos) obtenidos por polimerización de adición de crecimiento de cadena, polimerización de adición de crecimiento en etapas o polimerización de condensación, por ejemplo policarbonato, poliésteres tales como tereftalato de polietileno o tereftalato de polibutileno, poliolefinas tales como polietileno (HDPE, HDPE-HMW, HDPE-UHMW, LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE), polipropileno o poliisobutileno, poliolefinas substituidas tales como polímeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo o éster acrílico y/o metacrílico o butadieno, poliestireno o metacrilato de polimetilo, y copolímeros de los monómeros antes mencionados, especialmente acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), estireno/acrilonitrilo (SAN) o EVA.

15 Del grupo de las resinas de polimerización de adición de crecimiento en etapas y las resinas de polimerización de condensación, se pueden mencionar los productos de condensación de formaldehído con fenoles, conocidos como resinas fenólicas, y los productos de condensación de formaldehído con urea, tiourea y melamina, conocidos como aminorresinas, los poliésteres usados como resinas formadoras de película, incluyendo tanto resinas saturadas, tales como resinas alquídicas, como resinas insaturadas, tales como resinas de maleato, y también los poliésteres y poliamidas lineales o siliconas.

20 Además, el material orgánico de alto peso molecular puede ser un ligante para pinturas o tintas de impresión, tal como barniz de aceite de linaza, nitrocelulosa, resinas alquídicas, resinas de melamina, resinas de urea-formaldehído, resinas acrílicas u otros precursores curables o polimerizables.

25 Los compuestos de alto peso molecular anteriormente mencionados pueden estar presentes individualmente o en mezclas, como masas, soluciones o fusiones de plásticos, las cuales, si se desea, pueden ser hiladas en fibras. La forma en cuestión puede ser una composición lista para su uso o un artículo formado a partir de ella, o también una mezcla maestra, en forma de pastillas, por ejemplo. Si se desea, para la coloración de materiales orgánicos de alto peso molecular según la invención, es también posible usar adyuvantes comunes, que pueden estar presentes en el material orgánico no coloreado o que se pueden añadir durante la incorporación.

30 Son ejemplos de dichos adyuvantes los estabilizadores, tales como antioxidantes, estabilizadores UV o estabilizadores frente a la luz, los surfactantes, los agentes humectantes, los plastificantes o los mejoradores de textura. Si se requieren mejoradores de textura, se añaden eventualmente preferiblemente a los colorantes de la invención durante su síntesis real o durante el tratamiento posterior.

35 Son ejemplos de mejoradores de textura los ácidos grasos que tienen al menos 12 átomos de carbono, tales como el ácido esteárico o el ácido behénico en particular, la estearamida o la behenamida, las sales de ácido esteárico o behénico, tales como el estearato o behenato de magnesio, zinc o aluminio, o también los compuestos de amonio cuaternario, tales como, en particular, las sales de trialquil(C₁-C₄)bencilamonio, tales como las sales de trimetil-, trietil-, tri-n-propil-, triisopropil-, tri-n-butil-, tri-sec-butil- o tri-terc-butilbencilamonio, o también los plastificantes, tales como el aceite de soja epoxidado, las ceras, tales como la cera de polietileno, los ácidos de resina, tales como el ácido abiético, el jabón de colofonia, la colofonia hidrogenada o dimerizada, el ácido parafino(C₁₂-C₁₈)disulfónico, los alquilfenoles o los alcoholes tales como el alcohol estearílico, o también la laurilamina o la estearilamina, y/o también los 1,2-dioles alifáticos, tales como el dodecano-1,2-diol.

40 Son mejoradores de textura preferidos la laurilamina o la estearilamina, los 1,2-dioles alifáticos, el ácido esteárico o sus amidas, sales o ésteres, el aceite de soja epoxidado, las ceras o los ácidos de resina.

45 Dichos adyuvantes pueden ser añadidos, por ejemplo, ventajosamente en cantidades del 0,05% al 25% en peso, preferiblemente del 0,5% al 15% en peso, en base a la composición de la invención, antes, durante o después de su preparación.

50 Las substancias orgánicas de alto peso molecular son pigmentadas con los colorantes de la invención, por ejemplo, mezclando dicho colorante, eventualmente en forma de mezcla maestra, en estos substratos, usando molinos de

rodillos, aparatos de mezcla o aparatos de molienda. A continuación, se da generalmente al material coloreado la forma final deseada por medio de técnicas conocidas *per se*, tales como calandrado, moldeo por compresión, extrusión, revestimiento, aspersión, vaciado, impresión o moldeo de inyección. Con objeto de producir moldeados que no sean rígidos, o de reducir su fragilidad, es con frecuencia deseable incorporar plastificantes en los compuestos de alto peso molecular antes de darles forma. Como ejemplos de plastificantes útiles, se incluyen ésteres del ácido fosfórico, del ácido ftálico o del ácido sebácico. En el procedimiento de la invención, los plastificantes pueden ser incorporados a los polímeros antes o después de haber incorporado el colorante. Otra posibilidad, con objeto de obtener diferentes matices, es mezclar los materiales orgánicos de alto peso molecular no sólo con las composiciones de colorantes, sino también con cargas, materiales reforzantes (fibras orgánicas o inorgánicas, por ejemplo) y/u otros componentes colorantes, tales como pigmentos blancos, cromáticos o negros, y también pigmentos de efecto, en la cantidad deseada en cada caso.

También se puede realizar la mezcla del colorante inmediatamente antes de la etapa de procesamiento real, dosificando continuamente, por ejemplo, un colorante pulverulento de la invención y un material orgánico de alto peso molecular peletizado, y también, eventualmente, adyuvantes tales como aditivos, por ejemplo, simultánea y directamente en la zona de alimentación de un extrusor, teniendo lugar la incorporación poco antes del procesado. Hablando en general, sin embargo, se prefiere mezclar el colorante en el material orgánico de alto peso molecular durante la operación, ya que se pueden obtener resultados más uniformes.

Para la coloración de pinturas y tintas de impresión, se dispersan finamente o disuelven los materiales orgánicos de alto peso molecular y los colorantes de la invención, eventualmente junto con adyuvantes tales como estabilizadores, dispersantes, potenciadores del brillo, cargas, otros pigmentos, secantes o plastificantes, en general, en un solvente o mezcla de solventes orgánicos y/o acuosos. Un posible procedimiento en este contexto consiste en dispersar o disolver los componentes individuales por sí mismos, o también dos o más conjuntamente, y sólo entonces combinar todos los componentes.

Las pinturas son aplicadas, por ejemplo, por inmersión, revestimiento de cuchilla, aplicación de película, brocha o pulverización, para obtener - después de secar y curar, ventajosamente térmicamente o por irradiación - los revestimientos de la invención. Otros métodos de aplicación que dan lugar a revestimientos son las técnicas de revestimiento en polvo o de revestimiento con rodillos (revestimiento de bobinas), que en todos sus detalles son conocidas *per se* para un experto en la materia.

Cuando el material de alto peso molecular que se ha de colorear es una pintura, ésta puede ser una pintura habitual o también una pintura de especialidad, tal como un acabado de automóvil, por ejemplo. La pintura puede ser parte de un sistema de pintura multicapa. Los acabados de efecto son posibles mediante la adición de laminillas metálicas, eventualmente micas revestidas y/o pigmentos de interferencia. Las ventajas de los colorantes de la invención son particularmente llamativas en aplicaciones de pinturas, e incluyen, por ejemplo, un mayor poder tintóreo conjuntamente con una mayor opacidad y sólo un bajo nivel de calentamiento al sol.

Preferiblemente, la pintura de la invención está adicionalmente provista de un barniz transparente de un espesor habitual como protección, cuyo barniz comprende, por ejemplo, uno o más absorbentes UV o pigmentos de efecto. Cuando el revestimiento de la invención se localiza sobre un sustrato metálico, el sustrato es preferiblemente un sustrato revestido de imprimador.

Los artículos coloreados según la invención tienen excepcionales tonos negro azabache con buenas estabilidades que son en gran medida inertes hacia la radiación cercana al infrarrojo. Para las propiedades y las aplicaciones, se puede hacer referencia en el presente documento, en particular, a la página 9 / línea 13 hasta la página 29 / línea 11 de WO-2009/010521, siendo los colorantes negros preparados según la invención superiores a los de WO-2009/010521 en términos de poder tintóreo, tono y propiedades de estabilidad.

Sorprendentemente, los colorantes negros de la invención, en revestimientos en polvo o revestimientos de bobinas, dan lugar a resultados excepcionales, particularmente en comparación con el negro de carbón (Pigmento C.I. Negro 7). Además del tono negro azabache, son ventajosos la adhesión, el curado total y el brillo, y también una superficie particularmente lisa y regular.

Otra realización, de particular interés, de los colorantes negros de la invención es su uso en películas de cobertura, paneles de instrumentos o telas tejidas, especialmente los destinados a instalación en vehículos, a mobiliario de jardín, tal como bancos, sillas, sillones reclinables y mesas, o en materiales y elementos para la industria de la construcción, tales como elementos de tejados o elementos de fachadas, ventanas y puertas. Las películas de cobertura están especialmente sujetas a exposición solar y tienen tendencia a la descomposición prematura, perdiendo su función y ensuciando el paisaje con restos que revolotean por todas partes. Si, por otro lado, se aumenta la cantidad de estabilizadores frente a la luz, entonces se ralentiza la biodegradación completa deseada de las películas de cobertura al final del ciclo de vegetación y aumenta la polución del suelo. Las películas de cobertura de la invención también tienen menos efecto preventivo sobre el crecimiento de las plantas de cultivo en la fase de crecimiento precoz en comparación con películas de cobertura pigmentadas convencionalmente (con negro de carbón, por ejemplo). Los artículos de automóviles, jardín y construcción están igualmente fuertemente expuestos al sol y, dependiendo de su coloración, se calientan excesivamente y se deforman o estropean prematuramente. Estos

problemas son evitados en gran medida mediante los colorantes y composiciones de la invención.

Los ejemplos que se dan a continuación ilustran la invención sin restringir su alcance (a menos que se indique algo diferente, "%" es siempre % en peso):

5 **Ejemplo 1:** Se calienta una mezcla de 2,3 g de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diacético (Aldrich), 3,0 g de isatina (98%, Aldrich) y 0,7 g de ácido p-toluensulfónico monohidrato (Fluka puro) en 75 ml de tolueno hasta 110°C. Se agita durante 7 horas con eliminación de agua y se agita durante 14 horas más. Se enfría la mezcla y se filtra la suspensión negra. Se lava el residuo con 100 ml de metanol y se seca a 60°C/10⁴ Pa. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,8 s, 10,2 w, 12,6 s, 18,6 w, 21,8 w, 22,4 w, 24,4 m, 25,0 w, 26,7 m, 27,2 m y 28,8 w °2θ (cf. Figura 1).

10 **Ejemplo 2:** Se agitan 2,3 g de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diacético (Aldrich), 3,0 g de isatina (98%, Aldrich) y 1,9 g de ácido p-toluensulfónico hidrato (Fluka puro) en una mezcla de 57 ml de ácido acético concentrado y 10 ml de agua y se calienta la mezcla resultante hasta la temperatura de reflujo y se agita a esta temperatura durante 20 horas. Se sigue agitando entonces la mezcla de reacción, sin calentamiento, hasta que la temperatura cae hasta 90°C, en cuyo punto se filtra y se lava el residuo primeramente con 30 ml de ácido acético concentrado frío y luego con 150 ml de metanol. Se seca el producto durante 24 horas a 40°C/10⁴ Pa. El diagrama de polvo de rayos X del polvo negro (4,2 g) tiene líneas a 6,6 s, 13,3 w, 14,8 w, 21,6 w, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 w °2θ (cf. Figura 2).

15 **Ejemplo 3:** Se calientan 6 g del compuesto preparado en el Ejemplo 2 hasta 130°C en 60 ml de sulfóxido de dimetilo y se agitan a esta temperatura durante 18 horas. Se sigue agitando la mezcla de reacción, sin calentamiento, hasta que la temperatura cae hasta 100°C, en cuyo punto se filtra y se lava el residuo primeramente con 10 ml de sulfóxido de dimetilo y luego con 150 ml de agua. Se seca el producto durante 24 horas a 40°C/10⁴ Pa. El diagrama de polvo de rayos X del polvo negro (4 g) tiene líneas a 7,3 s, 10,9 w, 12,7 w, 14,6 w, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 w °2θ (cf. Figura 3).

20 **Ejemplo 4:** Se carga un aparato de amasado con una capacidad de 0,5 litros con 33 g del producto del Ejemplo 1, 196 g de cloruro de sodio y 77 g de N-metilpirrolidona y se ajusta la velocidad de giro a 65 rpm. Se termostatan las paredes del aparato a 80°C. Después de 6 horas, se añaden 150 ml de agua. Se vierte la mezcla obtenida en un filtro de succión de porcelana y se sigue lavando el material sólido que queda sobre el filtro con agua hasta que el agua de lavado está libre de sales. Se seca el producto durante 12 horas a 80°C/10⁴ Pa y se pasa a través de un tamiz con un tamaño de malla de 0,4 mm. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,8 s, 10,2 w, 12,6 s, 18,6 w, 21,8 w, 22,4 w, 24,4 m, 25,0 w, 26,7 m, 27,2 m y 28,8 w °2θ (cf. Figura 1).

25 **Ejemplo 5:** Se carga un aparato de amasado con una capacidad de 0,5 litros con 30 g del producto del Ejemplo 1, 180 g de cloruro de sodio y 85 g de N-metilpirrolidona y se ajusta la velocidad de giro a 65 rpm. Se termostatan las paredes del aparato a 20°C. Después de 4½ horas, se añaden 150 ml de agua. Se vierte la mezcla resultante en un filtro de succión de porcelana y se sigue lavando el material sólido que queda sobre el filtro con agua hasta que el agua de lavado está libre de sales. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 6,6 s, 13,3 w, 14,8 w, 21,6 w, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 w °2θ (cf. Figura 2).

30 **Ejemplo 6:** Se carga un aparato de amasado con una capacidad de 0,5 litros con 35 g del producto del Ejemplo 41, 210 g de cloruro de sodio y 105 g de sulfóxido de dimetilo y se ajusta la velocidad de giro a 65 rpm. Se termostatan las paredes del aparato a 45°C. Después de 6 horas, se añaden 150 ml de agua. Se vierte la mezcla resultante en un filtro de succión de porcelana y se sigue lavando el material sólido que queda sobre el filtro con agua hasta que el agua de lavado está libre de sales. Se seca el producto durante 12 horas a 80°C/10⁴ Pa y se pasa a través de un tamiz con un tamaño de malla de 0,4 mm. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,3 s, 10,9 w, 12,7 w, 14,6 w, 24,5 w, 26,4 m y 28,7 °2θ (cf. Figura 3).

35 **Ejemplo 7:** Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 5-metilisatina (Aldrich 97%). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,2 s, 9,7 w, 11,6 s, 12,7 w, 19,2 w, 20,4 w, 21,5 w, 24,3 w, 25,0 w, 26,6 w y 28,5 w °2θ (Figura 4).

40 **Ejemplo 8:** Se calienta una mezcla de 5,65 g de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diacético (Aldrich), 9,9 g de 5-nitroisatina (97%, Aldrich) y 1,8 g de ácido p-toluensulfónico (Fluka puro) en 175 ml de ácido acético hasta 110°C y se agita durante 20 horas más. Se enfría la mezcla y se filtra la suspensión negra. Se lava el residuo con 200 ml de metanol y se seca a 60°C/10⁴ Pa. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 6,7 w, 12,6 m, 14,1 w, 15,7 w, 17,2 w, 19,6 w, 23,3 w, 24,8 w, 25,4 w, 27,6 s, 31,0 w y 34,3 w °2θ (Figura 5).

45 **Ejemplo 9:** Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 2, pero substituyendo la isatina por 3,9 g de 5-nitroisatina (97%, Aldrich). El difractograma de polvo de rayos X del polvo negro (4,1 g) tiene líneas a 6,6 s, 9,7 w, 13,3 w, 16,2 w, 19,9 w, 22,1 w, 24,9 w, 26,9 w y 29,1 w °2θ (cf. Figura 6; a ~22,1 °2θ, se resuelven pobremente una serie de líneas).

50 **Ejemplo 10:** Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 8, pero substituyendo la 5-nitroisatina por una cantidad equimolar de 5-metoxiisatina (Aldrich 98%). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,0 s, 10,1 m, 11,8 s, 20,5 m, 21,8 m, 24,2 m, 26,3 s y 27,9 m °2θ (Figura 7).

55 **Ejemplo 11:** Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 2, pero substituyendo la isatina por 3,6 g de 5-metoxiisatina. El difractograma de polvo de rayos X del polvo negro (3,6 g) tiene líneas principales a 6,2 s, 7,0 s, 10,1 m, 11,8 m, 20,5 w, 21,8 w, 26,3 w, 26,9 m y 27,8 w °2θ (cf. Figura 8).

60 **Ejemplo 12:** Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 5-cloroisatina (97%, Aldrich) y substituyendo el ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diacético por una cantidad equimolar de su éster diisobutílico. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,1 m, 11,7 s, 19,2 w,

20,5 w, 22,6 m, 24,3 m, 25,6 w, 26,7 m, 27,1 m y 29,0 w $^{\circ}2\theta$ (Figura 9). En lugar del éster diisobutílico, como alternativa es también posible utilizar el éster diisopropílico.

Ejemplo 13: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 2, pero substituyendo la isatina por 3,7 g de 5-cloroisatina. Esto da 4,2 g de un polvo negro cuyo diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 4,7 s, 6,6 w, 9,3 w, 12,5 w, 14,5 w, 16,0 w, 19,7 w, 21,8 w, 24,6 w y 27,4 w $^{\circ}2\theta$. Además del polimorfo cristalino obtenido según el Ejemplo 12, otro polimorfo cristalino está presente, caracterizado por un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 4,7 s, 9,3 w, 14,5 w, 16,0 w, 19,7 w y 24,6 w $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 10).

Ejemplo 14: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 5-cloroisatina (Aldrich 97%). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 4,8 m, 12,6 m, 21,8 w, 24,9 m y 27,4 s $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 11).

Ejemplo 15: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 5,7-dicloroisatina (Aldrich 97%). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 5,9 w, 15,2 w, 23,9 w, 25,1 m y 26,8 s $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 12).

Ejemplo 16: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 2, pero substituyendo la isatina por 4,4 g de 5,7-dicloroisatina. El difractograma de polvo de rayos X del polvo negro (3,6 g) tiene líneas a 23,9 w y 26,9 s $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 13).

Ejemplo 17: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 5-fluoroisatina (Aldrich 97%). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 6,7 s, 14,8 m, 16,1 m, 19,9 m, 21,8 m, 22,3 m, 24,8 m, 26,8 s y 29,1 m $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 14).

Ejemplo 18: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 2, pero substituyendo la isatina por 3,4 g de 5-fluoroisatina (97%, Aldrich). El difractograma de polvo de rayos X del polvo negro (3,2 g) tiene líneas a 6,7 s, 9,7 w, 13,3 w, 14,9 w, 16,3 w, 20,0 w, 22,3 w, 25,0 w, 26,9 w y 29,2 w $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 15, a $\sim 22,3^{\circ}2\theta$, se resuelven pobremente una serie de líneas).

Ejemplo 19: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 5-bromoisatina (90%, Aldrich) y el tolueno por clorobenceno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 10,0 w, 11,6 m, 19,3 m, 20,6 w, 22,1 s, 23,3 w, 24,3 m, 25,4 m, 26,0 w, 26,8 w, 26,9 s, 28,8 w y 31,3 w $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 16).

Ejemplo 20: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 5-cloro-7-metilisatina (97%, Aldrich). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 6,0 m, 7,0 m, 9,2 w, 11,1 s, 19,7 w, 20,6 m, 22,4 w, 25,0 m, 26,5 s y 28,3 w $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 17).

Ejemplo 21: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 19, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 1-fenilisatina (97%, Aldrich). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 6,7 s, 9,6 w, 10,7 w, 14,4 w, 15,2 w, 19,9 w, 21,6 w y 25,3 w $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 18).

Ejemplo 22: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 19, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 1-metilisatina (97%, Aldrich). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 8,5 s, 10,7 w, 12,6 w, 13,2 w, 21,0 w, 21,9 w, 22,7 w, 24,5 w, 26,9 w y 28,6 w $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 19).

Ejemplo 23: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de 5,7-dimetilisatina (97%, Aldrich). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 6,4 s, 11,1 m, 11,8 m, 26,4 m y 26,9 m $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 20; a 6,9 y 26,2-27,0 $^{\circ}2\theta$, las líneas se resuelven pobremente).

Ejemplo 24: Se recristaliza el producto obtenido en el Ejemplo 23 con ácido acético glacial a 110°C durante 16 horas. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 6,9 s, 9,2 w, 11,1 s, 14,2 w, 20,3 w, 22,4 w y 26,3 m $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 21).

Ejemplo 25: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 2, pero substituyendo la isatina por 3,6 g de 5,7-dimetilisatina (97%, Aldrich). El difractograma de polvo de rayos X del polvo negro (3,9 g) tiene líneas a 6,9 s, 11,0 s, 20,3 w y 26,3 m $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 22). Este producto también parece contener una traza del polimorfo obtenido en el Ejemplo 24.

Ejemplo 26: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por 4,0 g de 2,1-naftisatina (preparada según CH 93487 [1920]) y substituyendo el tolueno por la misma cantidad de ácido acético acuoso (60-90% en peso). El espectro de masas (MALDI) del polvo negro (4,4 g) tiene un pico molecular a m/z 548,1.

Ejemplo 27: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de ácido 2,3-dioxoindolino-7-carboxílico (97%, Aldrich). El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 10,6 s, 14,4 w, 16,7 w, 19,1 w, 23,7 w, 25,2 w, 26,6 w y 27,9 w $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 23).

Ejemplo 28: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo la isatina por una cantidad equimolar de sal sódica del ácido isatin-5-sulfónico (98%, Aldrich) y substituyendo el tolueno por ácido acético acuoso (80% en peso). El diagrama de polvo de rayos X del producto negro tiene líneas a 7,9 w, 9,7 w, 11,5 w, 12,6 s, 13,5 w, 15,9 w, 19,6 w, 21,4 m, 22,8 w, 23,5 w, 24,0 w, 25,4 m, 25,6 s, 27,9 w, 28,3 w, 29,1 w y 30,7 w $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 24).

Ejemplo 29: Se agita una mezcla de 9,2 g de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diacético (Aldrich), 6,0 g de isatina (98%, Aldrich), 7,3 g de 5,7-dimetilisatina (98%, Aldrich) y 2,8 g de ácido p-toluensulfónico monohidrato (Fluka puro) en 160 ml de clorobenceno a 23°C y se calienta después hasta 130°C y se agita durante 7 horas con eliminación de agua, y luego durante 14 horas más. Se enfría la mezcla y se filtra la suspensión negra. Se lava el residuo con 200 ml de metanol y 200 ml de agua y se seca a 60°C/10⁴ Pa. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,6 s, 9,5 w, 11,8 s, 20,7 w, 24,7 m, 26,4 m y 28,4 m $^{\circ}2\theta$ (cf. Figura 25).

Ejemplo 30: Se agita una mezcla de 2,3 g de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diacético (Aldrich), 1,5 g de isatina

(98%, Aldrich), 1,7 g de 5-metilisatina (98%, Aldrich), 0,7 g de ácido p-toluensulfónico monohidrato (Fluka puro) y 40 ml de clorobenceno a 23 °C, se calienta hasta 130 °C, se agita después a 110 °C durante 16 horas y se trabaja como en el Ejemplo 29. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,4 s, 10,0 w, 11,9 s, 18,8 w, 20,1 w, 22,1 w, 24,1 m, 25,0 w, 26,6 m y 28,6 w °2θ (cf. Figura 26) y corresponde esencialmente al del compuesto puro del Ejemplo 7 (cf. Figura 4).

Ejemplo 31: Se carga un aparato de amasado que tiene una capacidad de 0,5 litros con 15 g del producto del Ejemplo 1, 15 g del producto del Ejemplo 7, 198 g de cloruro de sodio y 77 g de N-metilpirrolidona y se ajusta la velocidad de giro a 65 rpm. Se termostatan las paredes del aparato a 20 °C. Después de 6 horas, se añaden 150 ml de agua. Se vierte la mezcla obtenida en un filtro de succión de porcelana y se sigue lavando el producto sólido del filtro con agua hasta que el agua del lavado está libre de sales. Se seca el producto durante 12 horas a 80 °C/10⁴ Pa y se pasa a través de un tamiz que tiene un tamaño de malla de 0,4 mm. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,4 s, 10,0 w, 11,9 s, 18,8 w, 20,1 w, 22,1 w, 24,1 m, 25,0 w, 26,6 m y 28,6 w °2θ (virtualmente idéntico a la Figura 26).

Ejemplo 32: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 30, pero utilizando una mezcla de 2,0 g del producto del Ejemplo 12b de WO 00/24736, 1,6 g de 5-metilisatina (98%, Aldrich), 1,8 g de 5,7-dimetilisatina (96%, Aldrich), 0,5 g de ácido p-toluensulfónico monohidrato (Fluka puro) y 40 ml de tolueno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,2 s, 9,3 w, 11,3 s, 19,4 w, 20,6 w, 24,5 w, 26,4 m, 26,9 w y 28,3 w °2θ (cf. Figura 27).

Ejemplo 33: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 30, pero utilizando una mezcla de 2,3 g de ácido 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diacético (Aldrich), 1,5 g de isatina (98%, Aldrich), 1,9 g de 5-cloroisatina (97%, Aldrich), 0,7 g de ácido p-toluensulfónico monohidrato (Fluka puro) y 40 ml de tolueno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,2 s, 7,4 s, 10,3 w, 11,9 m, 12,2 s, 13,3 w, 18,9 w, 20,2 w, 22,8 m, 24,1 s, 25,3 w, 26,8 s y 29,0 m °2θ (cf. Figura 28).

Ejemplo 34: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 32, pero utilizando una mezcla de 1,6 g de 5-metilisatina (98%, Aldrich), 1,9 g de 5-cloroisatina (97%, Aldrich), ácido p-toluensulfónico y tolueno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,1 s, 11,6 s, 19,2 w, 20,4 w, 21,9 w, 24,2 m, 25,2 w, 26,7 s y 28,7 w °2θ (cf. Figura 29).

Ejemplo 35: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 30, pero utilizando una mezcla de 1,5 g de isatina (98%, Aldrich), 1,7 g de 5-fluoroisatina (97%, Aldrich), ácido p-toluensulfónico y clorobenceno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 6,6 s, 13,5 w, 14,7 m, 15,9 w, 19,8 m, 21,6 m, 22,3 w, 24,6 m, 26,6 s y 28,8 m °2θ (cf. Figura 30).

Ejemplo 36: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 30, pero utilizando una mezcla de 1,5 g de isatina (98%, Aldrich), 2,5 g de 5-bromoisatina (90%, Aldrich), ácido p-toluensulfónico y clorobenceno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,1 m, 10,2 m, 11,8 s, 13,1 w, 18,8 m, 20,2 m, 22,7 s, 24,0 s, 25,3 m, 26,5 s, 26,8 s y 28,8 m °2θ (cf. Figura 31).

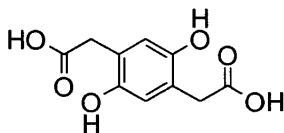
Ejemplo 37: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 30, pero utilizando una mezcla de 1,5 g de isatina (98%, Aldrich), 1,8 g de 5-metoxiisatina (98%, Aldrich), ácido p-toluensulfónico y clorobenceno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,0 s, 10,4 w, 11,6 m, 19,0 w, 20,3 w, 22,3 w, 24,0 w, 25,3 w, 26,5 m y 28,7 w °2θ (cf. Figura 32).

Ejemplo 38: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 32, pero utilizando una mezcla de 2 g de 5-nitroisatina (97%, Aldrich), 1,8 g de 5-cloroisatina (97%, Aldrich), ácido p-toluensulfónico y tolueno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 6,1 m, 11,9 m, 13,5 w, 15,0 w, 16,5 w, 22,6 w, 24,1 w, 24,7 w y 26,9 s °2θ (cf. Figura 33).

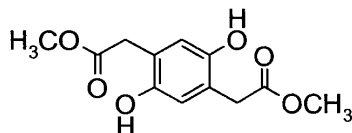
Ejemplo 39: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 32, pero utilizando una mezcla de 1,1 g de 5,7-dicloroisatina (97%, Aldrich), 0,9 g de 5-cloroisatina (97%, Aldrich), ácido p-toluensulfónico y tolueno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 4,6 s, 9,3 w, 11,6 m, 14,2 w, 17,1 w, 18,8 w, 22,1 w, 25,4 m, 26,0 m y 27,5 s °2θ (cf. Figura 34).

Ejemplo 40: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 38, pero utilizando una mezcla de 1,8 g de 5-metoxiisatina (98%, Aldrich), 0,9 g de 5-cloroisatina (97%, Aldrich), ácido p-toluensulfónico y tolueno. El diagrama de polvo de rayos X tiene líneas a 7,0 s, 11,2 s, 12,7 w, 19,4 w, 20,7 w, 21,6 w, 22,5 w, 24,3 w, 25,3 w, 26,8 m y 28,7 w °2θ (cf. Figura 35).

Ejemplo 41: Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, pero substituyendo el compuesto de fórmula



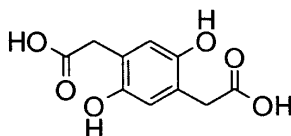
por una cantidad equimolar del compuesto de fórmula



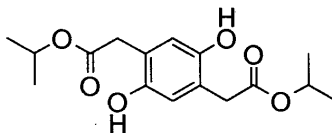
(preparado según J. Org. Chem. 32, 3155-3159 [1967]). Con un buen rendimiento, se obtiene el mismo producto que

en el Ejemplo 1.

Ejemplo 42: Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, pero substituyendo el compuesto de fórmula



5 por una cantidad equimolar del compuesto de fórmula



(preparado según J. Org. Chem. 32, 3155-3159 [1967]). Con un buen rendimiento, se obtiene el mismo producto que en el Ejemplo 1.

10 **Ejemplo 43:** Se introducen en porciones 5,0 g del producto del Ejemplo 1 a lo largo de 5 minutos a 23 °C en 30 ml de ácido clorosulfónico. Se agita la solución de reacción durante 3 horas y se agita después a lo largo de 30 minutos en 500 ml de agua helada. Se filtra la suspensión y se lava el residuo con 100 ml de agua helada. 6 horas de secado a 30 °C/10⁴ Pa dan 3,2 g de un polvo negro. Según los métodos de espectroscopia de masas, el producto está compuesto primariamente por el compuesto substituido con diclorosulfonilo del Ejemplo 1. En el espectro de masas ESI, es evidente un pico molecular a m/z = 644,9 (molécula con un solo protón).

15 **Ejemplo 44:** Se agitan 5,0 g del producto del Ejemplo 1 en 30 ml de óleo al 25%. Se enfría la solución de reacción de 30 °C a 20 °C, se agita a 23 °C durante 4 horas, se introduce en 500 ml de agua helada y se agita de nuevo durante una hora. Se añaden 25 g de tributilamina (gran exceso) a lo largo de 5 minutos. Se agita la suspensión durante 30 minutos y se filtra y se lava el residuo con 50 ml de agua y se suspende de nuevo en 100 ml de agua. Se añaden otros 5 g de tributilamina a la suspensión y se extrae luego el producto con dos veces 150 ml de cloruro de metileno. Se combinan las dos fases orgánicas y se agitan en 1.200 ml de hexano; el producto precipita en forma de cristales finos. Se agita la suspensión durante 30 minutos más y se filtra a través de un filtro de fibra de vidrio. Como el producto tiende a correr por separado sobre el filtro, es ventajoso disolverlo en 100 ml de cloruro de metileno y aislarlo por eliminación del solvente en un rotavapor a sólo una temperatura ligeramente elevada (< 40 °C). Después de 24 horas de secado a 30 °C/10⁴ Pa, se obtienen 2,1 g de sólido negro. En el espectro de masas ESI, es evidente un pico molecular a m/z = 606,0, correspondiente al dianión del compuesto disulfonado. La posición de los grupos sulfuro, sin embargo, no puede ser asignada inequívocamente por espectroscopia de ¹H-RMN (el producto es posiblemente una mezcla de isómeros; cf. Ejemplo 28).

25 **Ejemplo 45:** Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 44, pero substituyendo la tributilamina por la misma cantidad de bromuro de trioctilmetilamonio. Esto da 1,6 g de producto negro, que corresponde aproximadamente a la sal sulfuro doblemente neutralizada.

Análisis elemental [%]: teórico: C 67,92 H 8,85 N 4,17 O 14,29 S 4,77;
C₇₆H₁₁₈N₄O₁₂S₂ encontrado: C 66,35 H 9,11 N 3,77 O 14,30 S 5,45.

35 **Ejemplo 46:** Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 44, pero substituyendo la tributilamina por la misma cantidad de bromuro de octadeciltrimetilamonio. Esto da 8,3 g de producto negro, que corresponde aproximadamente a la sal sulfuro neutralizada una sola vez.

Análisis elemental [%]: teórico: C 61,35 H 6,24 N 4,57 O 20,87 S 6,97;
C₄₇H₅₇N₃O₁₂S₂ encontrado: C 58,90 H 7,47 N 4,01 O 21,25 S 6,74.

40 **Ejemplo 47:** Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 44, pero substituyendo la tributilamina por la misma cantidad de bromuro de tetraetilamonio. Esto da 1,2 g de producto negro.

Ejemplo 48: Se sigue un procedimiento similar al del Ejemplo 1, pero substituyendo el tolueno por acetato de etilo. El producto principal es el mismo que en el Ejemplo 1, pero la reacción tiene lugar mucho más lentamente que en tolueno y el producto contiene una traza del producto del Ejemplo 2.

45 **Ejemplos 49-50 y Ejemplo Comparativo 51:** Se produce una película de cobertura oxobiodegradable mezclando Dowlex[®] NG 5056-G LLDPE (índice de fusión 1,1 g/10 min.; 190 °C/2,16 kg; contiene un 0,10% en peso de fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo) y un 0,032% en peso de 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo) en una mezcladora turbo (Labo 10, Caccia[®]) con los siguientes aditivos, y procesando luego la mezcla para obtener gránulos a no más de 200 °C (extrusor de doble hélice O.M.C., Ø = 19; L/D = 25) y procesando finalmente los gránulos mediante molde por insuflado (extrusor de película insuflada de laboratorio Formac[®]) a un máximo de 50 210 °C, para obtener una película con un grosor de 12 µm:

Ejemplo	49	50	51
Aditivos	Película 1	Película 2	Película 3
EB 51-733 (prodegradante experimental)	2	2	2
Tinuvin [®] 783 (mezcla de aminas bloqueadas)	0,4	0,4	0,4
Producto del Ejemplo 1	6		
Producto del Ejemplo 2		6	
Plasblack [®] 2642	Pigmento C.I. Negro 7		6
		Polietileno	9

- 5 Todas las cantidades se basan en 100 partes en peso de película. Plasblack[®] 2642 es una mezcla maestra de PE que contiene un 40% de negro de carbón. Se exponen las películas en un Weather-O-meter[®] (Ci 65 A/ATLAS, 6500 W xenón sin ciclo, temperatura estándar negro 63°C), siendo examinados los especímenes periódicamente en cuanto a la aparición de grietas superficiales, que indican el inicio de una descomposición macroscópica.

Ejemplo	49	50	51
Aditivos	Película 1	Película 2	Película 3
Tiempo hasta el inicio de la descomposición [h]	686	606	368
Biooxidativamente degradable	✓	✓	✓

- 10 Las películas de cobertura de la invención (Ejemplos 49 y 50) tienen una estabilidad frente a la luz muy mejorada en comparación con una película de cobertura convencional pigmentada con negro de carbón (Pigmento C.I. Negro 7) (Ejemplo Comparativo 51).

Ejemplo 52 y Ejemplos Comparativos 53-54: Por medio de una dispersión en dos etapas (primeramente 20 minutos con el Dispermat[®] y luego 4 horas con 70 partes en peso de perlas de vidrio en un Skandex[®]), se preparan formulaciones de base con los siguientes componentes (todas las cantidades están en partes en peso):

Ejemplo	52	53	54
Dynapol [®] LH 530 (60%)	27,35	15,32	27,35
Disparlon [®] L 1984	0,39	0,80	0,39
Solvesso [®] 150	7,16	5,96	7,16
Butilglicol	2,30	1,92	2,30
Producto del Ejemplo 1	2,80	-	-
TiO ₂ (Tiona [®] 696, Pigmento C. I. Blanco 6)	-	16,00	-
Negro de carbón (FW 200 [™] , Pigmento C. I. Negro 7)	-	-	2,80
Total	40,00	40,00	40,00

- 15 Se diluyen entonces estas formulaciones de base con otros componentes para obtener pinturas curables por NIR:

Ejemplo	52	53	54
Formulación de base (base de molienda)	71,43	75,00	71,43

ES 2 463 674 T3

Dynapol [®] LH 530 (60%)	9,28	6,91	9,28
-----------------------------------	------	------	------

(continuación)

Ejemplo	52	53	54
Shamrock [®] S 381-N1	0,50	0,50	0,50
Cymel [®] 303 (99%)	8,57	5,59	8,57
Catalizador Dynapol [®] 1203 (50%)	1,14	0,74	1,14
Catalizador Byk [®] 450	0,20	0,20	0,20
Solvesso [®] 150	6,45	10,81	6,45
Tinuvin [®] 123 (100%, 1% sobre sólidos ligantes)	0,37	0,24	0,37
Total	100,00	100,00	100,00
Concentración de pigmento	5,0%	30,0%	5,0%
Concentración de ligante	41,8%	54,0%	41,8%
Color	negro	blanco	negro

- 5 Estas pinturas son aplicadas a aluminio en láminas con imprimador revestido por bobina en un espesor de película de 20 µm (después de secar). Para el curado, el calentamiento tiene lugar primeramente a 300 °C durante 30 s (pico de temperatura del metal a 225 °C), seguido de pase sobre una cinta transportadora a través de un horno de infrarrojos (distancia desde la cinta 50 mm, velocidad de la cinta 2 m/min., 6 lámparas HB-NIR Adphos[®]). Se mide la temperatura de las muestras a la salida del horno y se valoran luego las muestras visualmente y se las somete a una prueba de frotamiento con metiletilcetona. Contrariamente a los Ejemplos Comparativos 53-54, el Ejemplo 52 de la invención da excelentes resultados:

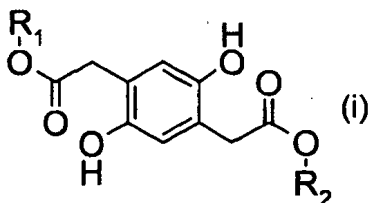
Ejemplo	Temperatura del espécimen a la salida del horno de infrarrojos	Visual	Dobles frotaciones soportadas
52	227 °C	curado, OK	≥ 100
53	212 °C	pegajoso	0
54	430 °C	parcialmente quemado	-

10

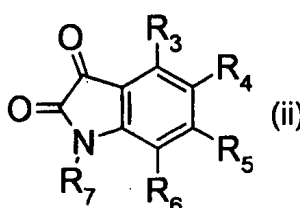
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un colorante negro, preferiblemente un pigmento negro, **caracterizado por** que el procedimiento es un procedimiento en una sola etapa, en el que un compuesto de fórmula

5



se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



10

en una relación molar de 1:2, en presencia de un catalizador que en agua a 25 °C tiene un pKa ≤ 4,5, en las que

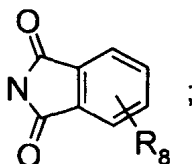
R₁ y R₂ independientemente uno de otro son H o son alquilo C₁-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, alquenilo C₂-C₂₄, cicloalquenilo C₃-C₂₄ o alquinilo C₂-C₂₄, cada uno de ellos sin substituir o substituido por halógeno o alcoxi C₁-C₈; son aralquilo C₇-C₂₄ sin substituir o substituido una o más veces por halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₈ y/o alcoxi C₁-C₈; o son arilo C₆-C₂₄ sin substituir o substituido una o más veces por halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₈ y/o alcoxi C₁-C₈;

15

R₃ es H, F, Cl, R₈ u OR₈, preferiblemente H o F;

R₄, R₅ y R₆ independientemente unos de otros son H, F, Br, Cl, COOH, COOR₈, CONH₂, CONHR₈, CONR₈R₈, CN, COR₈, SO₃H, SO₂Cl, SO₂NH₂, SO₂NHR₈, SO₂NR₈R₈, SO₂R₈, NO₂, R₈, OR₈, SR₈, NR₈R₈, NHCOR₈ o

20

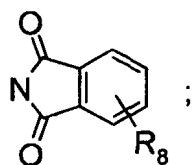


o R₃ y R₄, R₄ y R₅ o R₅ y R₆ en parejas forman juntos un radical alquilendioxi C₁-C₆, alquilenilo C₃-C₆, alquenileno C₃-C₆ o 1,4-butadienileno, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, OR₈, NO₂, oxo, tioxo o SO₃H;

25

R₇ es H o es alquilo C₁-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, alquenilo C₂-C₂₄, cicloalquenilo C₃-C₂₄, alquinilo C₂-C₂₄ o heterocicloalquilo C₂-C₁₂, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, oxo o tioxo y sin interrumpir o interrumpido una o más veces por O S o NR₈; o es aralquilo C₇-C₂₄, heteroaril(C₁-C₁₂)alquilo(C₁-C₈), arilo C₈-C₂₄ o heteroarilo C₁-C₁₂, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por oxo, tioxo, F, Br, Cl, COOH, COOR₈, CONH₂, CONHR₈, CONR₈R₈, CN, COR₈, SO₃H, SO₂Cl, SO₂NH₂, SO₂NHR₈, SO₂NR₈R₈, SO₂R₈, NO₂, R₈, OR₈, SR₈, NR₈R₈, NHCOR₈ o

30

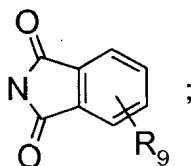


35

y

cada R₈, independientemente de todos los demás R₈, es alquilo C₁-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, alquenilo C₂-C₂₄, cicloalquenilo C₃-C₂₄, alquinilo C₂-C₂₄ o heterocicloalquilo C₂-C₁₂, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, oxo, tioxo, OR₉, SR₉ o NR₉R₉; o es aralquilo C₇-C₂₄, heteroaril(C₁-C₁₂)alquilo(C₁-C₈), arilo C₆-C₂₄ o heteroarilo C₁-C₁₂, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por oxo, F, Br, Cl, COOH, CONH₂, CONHR₉, CONR₉R₉, SO₃H, SO₂Cl, SO₂NH₂, SO₂NHR₉, SO₂NR₉R₉, CN, NO₂, OR₉, SR₉, NR₉R₉, NHCOR₉ o

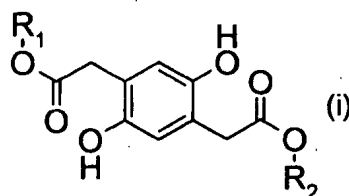
40



- 5 o dos R₈ vecinales forman juntos -O-CO-O-, -O-CS-O-, -CO-N-CO-, -N-CO-N-, -N=S=N-, -N-C=C-, -O-C=C-, -S-C=C-, -O-C=N-, -S-C=N-, -N=N=N-, -N=C-C=C-, -C=N-C=C-, -N=C-C=N-, -C=N-N=C- o -C=N-C=N- o -C=C-C=C-, en donde cada -C= y -N-, independientemente de todos los demás -C= y -N-, está substituido por H o R₉;
- o dos R₈ geminales o vecinales forman juntos un radical alquileo C₃-C₈ o alquenileno C₃-C₈, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, oxo o tioxo, y en los que 0, 1 ó 2 unidades de metileno no vecinales pueden estar reemplazadas por O, S o NR₉; y
- 10 cada R₉, independientemente de todos los demás R₉, es alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₆ o bencilo, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por oxo, tioxo, F y/u O-alquilo C₁-C₈; o es fenilo o heteroarilo C₁-C₅, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por F, Br, Cl, CO-alquilo C₁-C₈, COOH, CONH₂, CONH-alquilo C₁-C₈, CON(alquilo C₁-C₈)₂, SO₃H, SO₂Cl, SO₂NH₂, SO₂NH-alquilo C₁-C₈, SO₂N(alquilo C₁-C₈)₂, CN, NO₂, alquilo C₁-C₈, O-alquilo C₁-C₈, S-alquilo C₁-C₈ o N(alquilo C₁-C₈)₂;
- 15 o dos R₉ vecinales forman juntos -O-CO-O-, -O-CS-O-, -CO-N-CO-, -N-CO-N-, -N=S=N-, -N-C=C-, -O-C=C-, -S-C=C-, -O-C=N-, -S-C=N-, -N=N=N-, -N=C-C=C-, -C=N-C=C-, -N=C-C=N-, -C=N-N=C- o -C=N-C=N- o -C=C-C=C-, en los que cada -C= y -N- independientemente de todos los demás -C= y -N- están substituidos por H, F, oxo, tioxo, alquilo C₁-C₈ u O-alquilo C₁-C₈;
- o dos R₉ geminales o vecinales forman juntos un radical alquileo C₃-C₈ o alquenileno C₃-C₈, cada uno de ellos sin substituir o substituido una o más veces por oxo o tioxo, y en los que 0, 1 ó 2 unidades de metileno no vecinales pueden estar reemplazadas por O, S o N(alquilo C₁-C₈).
- 20

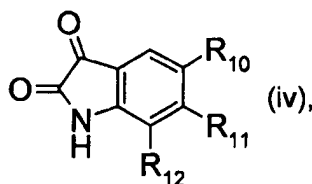
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que R₃, R₅ y R₇ son H y R₄ y R₆ independientemente uno del otro son H, F, Br, Cl, COOH, COOR₈, CONH₂, CONHR₈, CONR₈R₈, CN, COR₈, SO₃H, SO₂Cl, SO₂NH₂, SO₂NHR₈, SO₂NR₈R₈, SO₂R₈, NO₂, R₈, OR₈ o NHCOR₈, o R₅ y R₆ forman juntos un radical 1,4-butadienilo.

- 25 3. Un procedimiento de preparación de un colorante negro, **caracterizado por** que el procedimiento es un procedimiento en una sola etapa, en el que un compuesto de fórmula



se hace reaccionar con 2 a 5 compuestos de fórmula

30



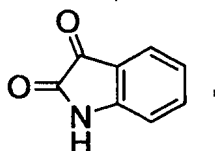
en las que

- 35 R₁ y R₂ independientemente uno del otro son H, o son alquilo C₁-C₂₄, cicloalquilo C₃-C₂₄, alquenilo C₂-C₂₄, cicloalquenilo C₃-C₂₄ o alquinilo C₂-C₂₄, cada uno de ellos sin substituir o substituido por halógeno o alcoxi C₁-C₈; o son aralquilo C₇-C₂₄ sin substituir o substituido una o más veces por halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₈ y/o alcoxi C₁-C₈; o son arilo C₆-C₂₄ sin substituir o substituido una o más veces por halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₈ y/o alcoxi C₁-C₈;
- R₁₀ es H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, F, Cl, Br, NO₂, CN, COOH o SO₃H;
- R₁₁ es H, NO₂, CN, COOH o SO₃H, y
- 40 R₁₂ es H, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, F o Cl,

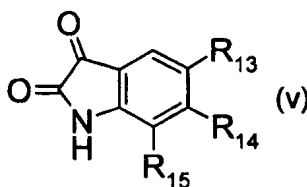
en una relación molar global (i):(iv) de 1:2, en presencia de un catalizador que, en agua a 25°C has a $pK_a \leq 4,5$, siendo la cantidad de uno de los compuestos de fórmula (iv) del 50% al 80% en peso en base a la cantidad total de todos los compuestos de fórmula (iv).

5 4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que R_{10} es H, CH_3 , OCH_3 , F, Cl, Br, NO_2 o SO_3H , R_{11} es H o SO_3H y R_{12} es H, CH_3 o Cl.

5. Un procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que, como componente principal de fórmula (iv), el compuesto de fórmula



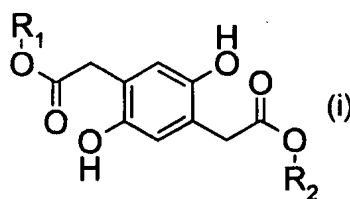
10 y, como componente secundario de fórmula (iv), un compuesto de fórmula



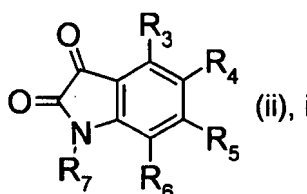
se hacen reaccionar con el compuesto de fórmula (i), en la que

15 R_{13} es H, CH_3 , OCH_3 , F, Cl, Br, NO_2 o SO_3H y
 R_{14} es H o SO_3H y R_{15} es H, Cl o CH_3 .

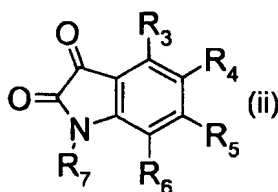
6. Un procedimiento de preparación de un colorante negro, **caracterizado por** que el procedimiento es un procedimiento en una sola etapa, en el que un compuesto de fórmula



20 se hace reaccionar con 2 a 5 compuestos de fórmula



25 en las que R_1 a R_7 tienen la misma definición que en la reivindicación 1, en una relación molar global (i):(ii) de 1:2, en presencia de un catalizador que, en agua a 25°C, tiene un $pK_a \leq 4,5$, siendo la cantidad de uno de los compuestos de fórmula (ii) del 85% al 99,9% en peso en base a la cantidad total de todos los compuestos de fórmula (ii), y siendo añadidos los compuestos de fórmula



simultáneamente o en cualquier orden antes o durante la reacción.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 6, en el que se selecciona un compuesto de fórmula (ii) entre el grupo que consiste en los compuestos que tienen los siguientes patrones de sustitución:

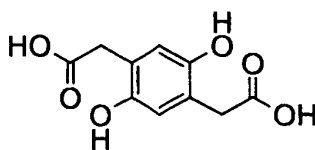
- 5
- $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = NO_2$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = OCH_3$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = Cl$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = F$;
- 10
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = Br$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = SO_3H$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = COOH$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = N(CH_3)_2$;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 = NHCO$ -alquilo C_1 - C_{18} , más particularmente $NHCO$ -alquilo C_1 - C_{12} ;
- 15
- $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 =$ alquilo C_1 - C_{20} , más particularmente alquilo C_1 - C_{14} ;
 - $R_3 = R_5 = R_6 = R_7 = H$, $R_4 =$ alcoxi C_2 - C_{20} , más particularmente alcoxi C_2 - C_{14} ;
 - $R_3 = R_5 = R_7 = H$, $R_4 = R_6 = CH_3$;
 - $R_3 = R_5 = R_7 = H$, $R_4 = R_6 = Cl$;
 - $R_3 = R_5 = R_7 = H$, $R_4 = Cl$, $R_6 = CH_3$;
- 20
- $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$, $R_7 = CH_3$;
 - $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$, $R_7 = C_6H_5$; y
 - $R_3 = R_4 = R_7 = H$, R_5 y R_6 juntos = 1,4-butadienileno.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7, en el que la reacción tiene lugar con $5 \cdot 10^{-3}$ a 5 mol de catalizador por mol de compuesto de fórmula (i), a una presión de $2 \cdot 10^2$ a $2 \cdot 10^6$ Pa, a una temperatura de 20 a 250 °C y en un tiempo de reacción de $\frac{1}{2}$ a 100 horas.

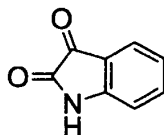
9. Un procedimiento según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, en el que el colorante negro está compuesto por partículas de pigmento no agregadas, **caracterizado por** un tamaño medio de partícula L de 10 nm a 10 μ m, teniendo preferiblemente un 60%-100% en peso, más preferiblemente un 80%-100% en peso, de las partículas un tamaño de partícula de $L \pm \frac{1}{2} L$.

10. Un colorante negro obtenible según la reivindicación 1, 2, 7, 8 ó 9, seleccionado entre el grupo que consiste en:

- el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de

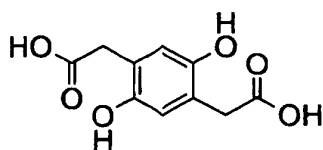


y

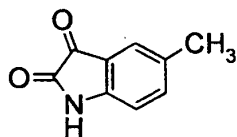


en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{12}N_2O_6$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,8 s, 10,2 w, 12,6 s, 18,6 w, 21,8 w, 22,4 w, 24,4 m, 25,0 w, 26,7 m, 27,2 m y 28,8 w $\approx 2\theta$;

- el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de

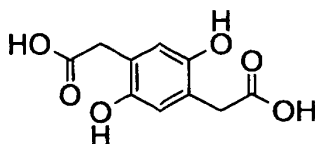


y

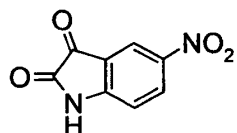


5 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_6$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,2 s, 9,7 w, 11,6 s, 12,7 w, 19,2 w, 20,4 w, 21,5 w, 24,3 w, 25,0 w, 26,6 w y 28,5 w $^{\circ}2\theta$;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de

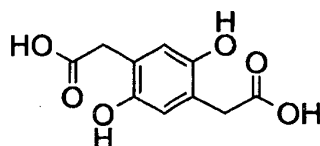


10 y

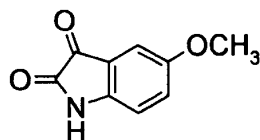


15 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_4O_{10}$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,7 w, 12,6 m, 14,1 w, 15,7 w, 17,2 w, 19,6 w, 23,3 w, 24,8 w, 25,4 w, 27,6 s, 31,0 w y 34,3 w $^{\circ}2\theta$;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de

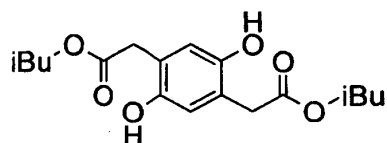


20 y

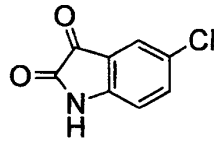


25 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_8$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,0 s, 10,1 m, 11,8 s, 20,5 m, 21,8 m, 24,2 m, 26,3 s y 27,9 m $^{\circ}2\theta$;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



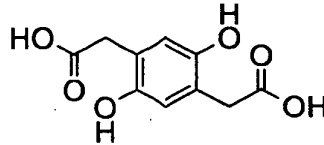
y



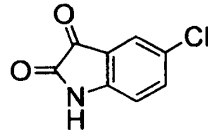
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,1 m, 11,7 s, 19,2 w, 20,5 w, 22,6 m, 24,3 m, 25,6 w, 26,7 m, 27,1 m y 29,0 w $^\circ 2\theta$;

5

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



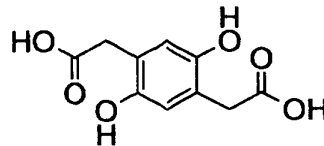
y



10

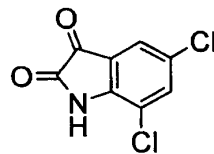
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 4,8 m, 12,6 m, 21,8 w, 24,9 m y 27,4 s $^\circ 2\theta$;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



15

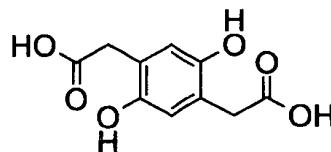
y



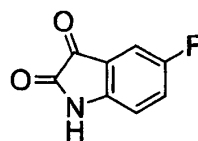
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_8N_2O_6Cl_4$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 5,9 w, 15,2 w, 23,9 w, 25,1 m y 26,8 s $^\circ 2\theta$;

20

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



y

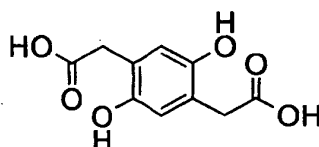


25

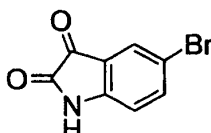
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6F_2$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de

rayos X con líneas a 6,7 s, 14,8 m, 16,1 m, 19,9 m, 21,8 m, 22,3 m, 24,8 m, 26,8 s y 29,1 m °2θ;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



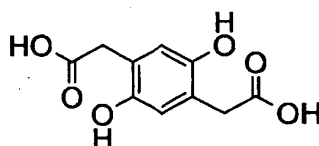
5 y



en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{26}H_{10}N_2O_6Br_2$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 10,0 w, 11,6 m, 19,3 m, 20,6 w, 22,1 s, 23,3 w, 24,3 m, 25,4 m, 26,0 w, 26,8 w, 26,9 s, 28,8 w y 31,3 w °2θ;

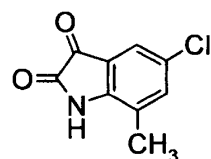
10

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



y

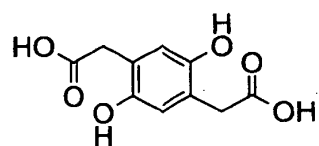
15



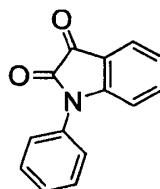
en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{14}N_2O_6Cl_2$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,0 m, 7,0 m, 9,2 w, 11,1 s, 19,7 w, 20,6 m, 22,4 w, 25,0 m, 26,5 s y 28,3 w °2θ;

20

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



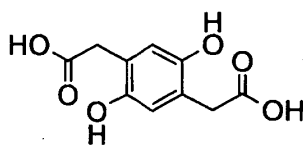
y



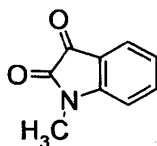
25

en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{38}H_{20}N_2O_6$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,7 s, 9,6 w, 10,7 w, 14,4 w, 15,2 w, 19,9 w, 21,6 w y 25,3 w °2θ;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de

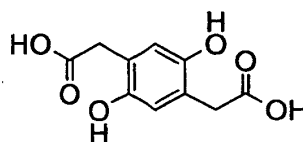


y

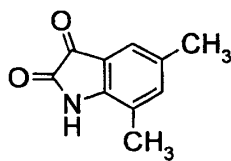


- 5 en una relación molar de 1:2, de fórmula empírica $C_{28}H_{16}N_2O_6$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 8,5 s, 10,7 w, 12,6 w, 13,2 w, 21,0 w, 21,9 w, 22,7 w, 24,5 w, 26,9 w y 28,6 w $^{\circ}2\theta$; y

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de

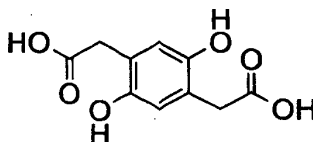


10 y

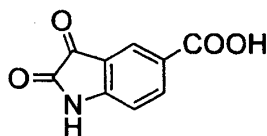


- 15 en una relación molar de 1:2 en tolueno con ácido p-toluensulfónico, seguido de recristalización con ácido acético glacial o N-metilpirrolidona, de fórmula empírica $C_{30}H_{20}N_2O_6$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,9 s, 9,2 w, 11,1 s, 14,2 w, 20,3 w, 22,4 w y 26,3 m $^{\circ}2\theta$;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



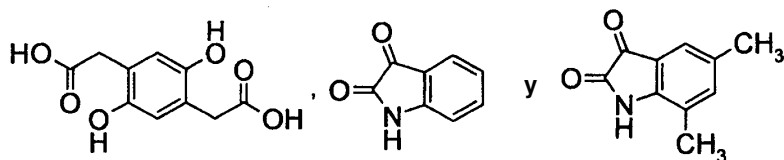
20 y



- 25 en una relación molar de 1:2 con ácido p-toluensulfónico, de fórmula empírica $C_{30}H_{16}N_2O_{10}$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 10,6 s, 14,4 w, 16,7 w, 19,1 w, 23,7 w, 25,2 w, 26,6 w y 27,9 w $^{\circ}2\theta$.

11. Un colorante negro obtenible según la reivindicación 3, 4, 5, 8 ó 9, seleccionado entre el grupo que consiste en:

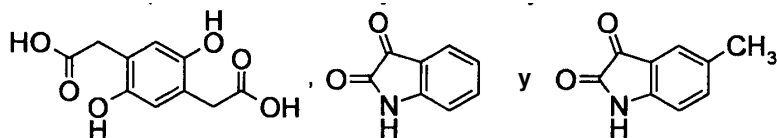
• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{28}H_{16}N_2O_6$ y $C_{30}H_{20}N_2O_6$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,6 s, 9,5 w, 11,8 s, 20,7 w, 24,7 m, 26,4 m y 28,4 m $\approx 2\theta$;

5

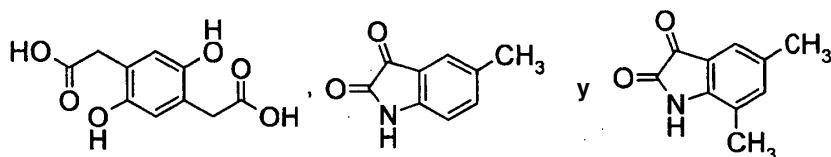
• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{27}H_{14}N_2O_6$ y $C_{28}H_{16}N_2O_6$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,4 s, 10,0 w, 11,9 s, 18,8 w, 20,1 w, 22,1 w, 24,1 m, 25,0 w, 26,6 m y 28,6 w $\approx 2\theta$;

10

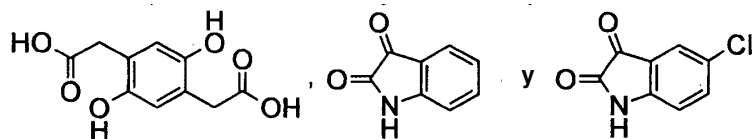
• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{28}H_{16}N_2O_6$, $C_{29}H_{18}N_2O_6$ y $C_{30}H_{20}N_2O_6$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,2 s, 9,3 w, 11,3 s, 19,4 w, 20,6 w, 24,5 w, 26,4 m, 26,9 w y 28,3 w $\approx 2\theta$;

15

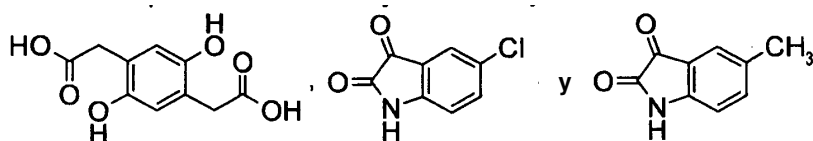
• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{26}H_{11}N_2O_6Cl$ y $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,2 s, 7,4 s, 10,3 w, 11,9 m, 12,2 s, 13,3 w, 18,9 w, 20,2 w, 22,8 m, 24,1 s, 25,3 w, 26,8 s y 29,0 m $\approx 2\theta$;

20

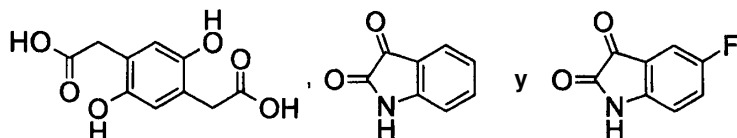
• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



25

en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, $C_{27}H_{13}N_2O_6Cl$ y $C_{28}H_{16}N_2O_6$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,1 s, 11,6 s, 19,2 w, 20,4 w, 21,9 w, 24,2 m, 25,2 w, 26,7 s y 28,7 w $\approx 2\theta$;

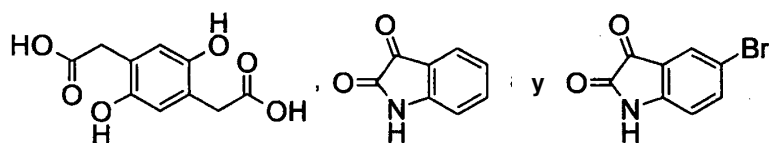
• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



30

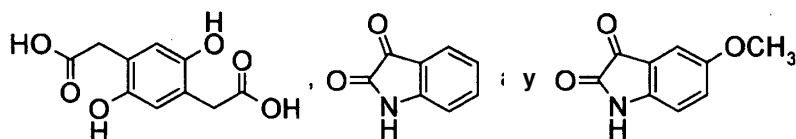
en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{26}H_{11}N_2O_6F$ y $C_{26}H_{10}N_2O_6F_2$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,6 s, 13,5 w, 14,7 m, 15,9 w, 19,8 m, 21,6 m, 22,3 w, 24,6 m, 26,6 s y 28,8 m $\approx 2\theta$;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



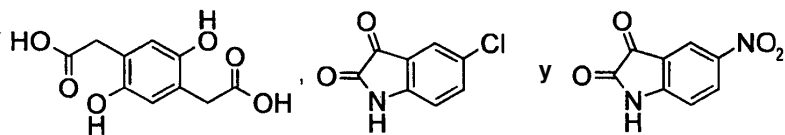
5 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{26}H_{11}N_2O_6Br$ y $C_{26}H_{10}N_2O_6Br_2$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,1 m, 10,2 m, 11,8 s, 13,1 w, 18,8 m, 20,2 m, 22,7 s, 24,0 s, 25,3 m, 26,5 s, 26,8 s y 28,8 m $^{\circ}2\theta$;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



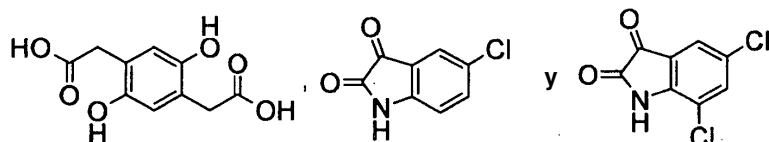
10 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{12}N_2O_6$, $C_{27}H_{14}N_2O_7$ y $C_{28}H_{16}N_2O_8$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,0 s, 10,4 w, 11,6 m, 19,0 w, 20,3 w, 22,3 w, 24,0 w, 25,3 w, 26,5 m y 28,7 w $^{\circ}2\theta$;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



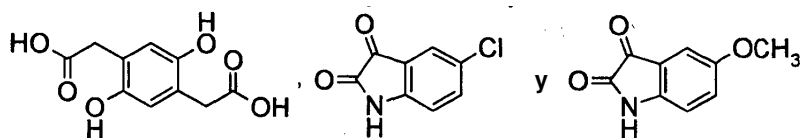
15 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, $C_{26}H_{10}N_3O_8Cl$ y $C_{26}H_{10}N_4O_{10}$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 6,1 m, 11,9 m, 13,5 w, 15,0 w, 16,5 w, 22,6 w, 24,1 w, 24,7 w y 26,9 s $^{\circ}2\theta$;

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de



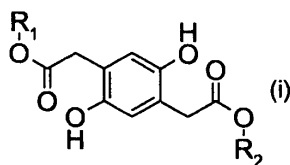
20 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{28}H_{10}N_2O_6Cl_2$, $C_{26}H_9N_2O_6Cl_3$ y $C_{26}H_8N_2O_6Cl_4$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 4,6 s, 9,3 w, 11,6 m, 14,2 w, 17,1 w, 18,8 w, 22,1 w, 25,4 m, 26,0 m y 27,5 s $^{\circ}2\theta$; y

• el producto de reacción obtenible por catálisis ácida a partir de

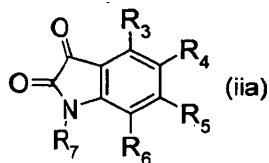


25 en una relación molar de 1:1:1, que comprende compuestos de las fórmulas empíricas $C_{26}H_{10}N_2O_6Cl_2$, $C_{27}H_{13}N_2O_7Cl$ y $C_{28}H_{16}N_2O_8$, **caracterizado por** un diagrama de polvo de rayos X con líneas a 7,0 s, 11,2 s, 12,7 w, 19,4 w, 20,7 w, 21,6 w, 22,5 w, 24,3 w, 25,3 w, 26,8 m y 28,7 w $^{\circ}2\theta$.

30 12. Una composición de colorante negro que comprende los productos de reacción de un compuesto de fórmula

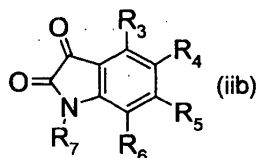


con un compuesto de fórmula



y de 1 a 4 de otros compuestos de fórmula

5



en una relación molar global (i):(ii) de 1:2, en presencia de un catalizador que, en agua a 25°C, tiene un pK_a ≤ 4,5, siendo la cantidad del compuesto de fórmula (ia) del 85% al 99,9% en peso en base a la cantidad total de los compuestos de las fórmulas (ia) y (iib), y teniendo R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ en las fórmulas (ia) y (iib), independientemente unos de otros, la misma definición que en la fórmula (ii) según la reivindicación 1, preferiblemente según la reivindicación 2, más preferiblemente según la reivindicación 7, con la condición de que los compuestos de fórmula (ia) y todos los demás compuestos de fórmula (iib) sean diferentes.

10

15

13. El uso de un colorante negro obtenible según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ó 9, de un colorante negro según la reivindicación 10 ó 11, o de una composición de colorante negro según la reivindicación 12, para colorear pinturas, tintas de impresión y plásticos en la masa.

14. El uso de un colorante negro según la reivindicación 13, en el que están presentes otros polimorfos cristalinos en una cantidad inferior al 20% en peso, preferiblemente inferior al 10% en peso, en base a la cantidad total de todos los polimorfos cristalinos del colorante.

20

15. Un material de alto peso molecular coloreado en masa que contiene de un 0,01% a un 70% en peso, en base al material de alto peso molecular coloreado total, de un colorante negro obtenible según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ó 9, de un colorante negro según la reivindicación 10, 11 ó 13, o de una composición de colorante negro según la reivindicación 12.

25

16. Un material de alto peso molecular coloreado en masa que contiene de un 0,01% a un 70% en peso, preferiblemente de un 0,05% a un 30% en peso, de un colorante negro obtenible según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ó 9, de un colorante negro según la reivindicación 10 ó 11, o de una composición de colorante negro según la reivindicación 12, y de un 0,01% a un 20% en peso, preferiblemente de un 0,1% a un 10% en peso, más preferiblemente de un 0,2% a un 5% en peso, de un estabilizador frente a la luz básico o de una mezcla de estabilizadores frente a la luz básicos, en cada caso en base al material de alto peso molecular coloreado global.

30

17. Una película de cobertura, un panel de instrumentos, una tela tejida, un artículo de mobiliario de jardín o un elemento para la industria de la construcción que comprende un material de alto peso molecular coloreado en masa según la reivindicación 15 ó 16, preferiblemente compuesto por un material de alto peso molecular coloreado en masa según la reivindicación 15 ó 16 y eventualmente cargas y/o materiales de refuerzo.

35

18. Un procedimiento de preparación de un colorante, en el que un colorante negro obtenible según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ó 9, un colorante negro según la reivindicación 10 ó 11 o una composición de colorante negro según la reivindicación 12 está sulfonado, clorosulfonado, neutralizado en los grupos carboxilo o sulfo o amidado en los grupos SO₂Cl.

Fig. 1

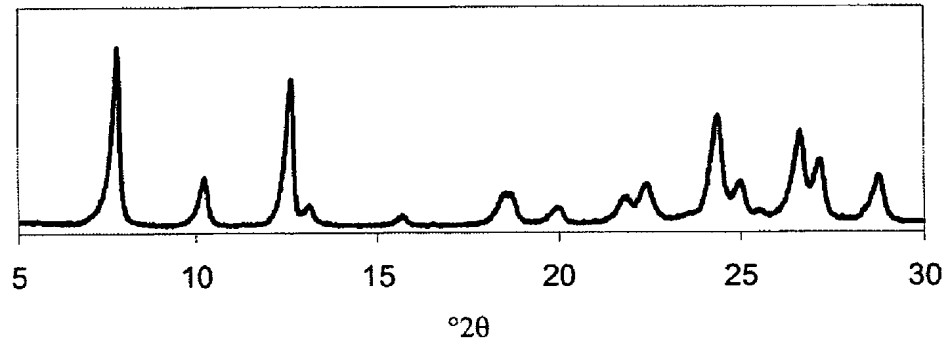


Fig. 2

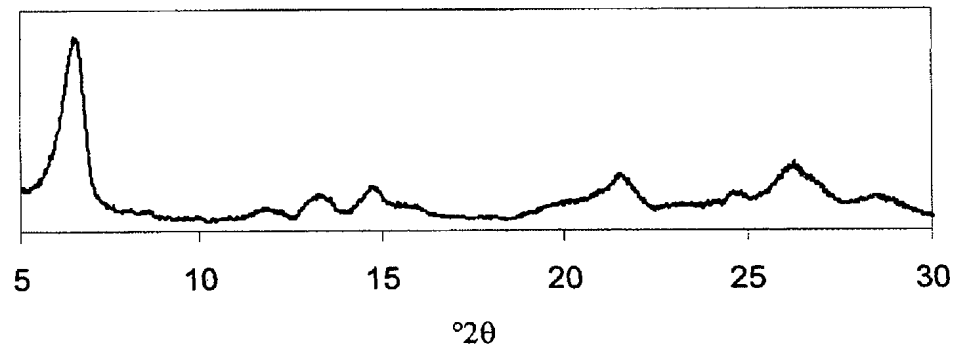


Fig. 3

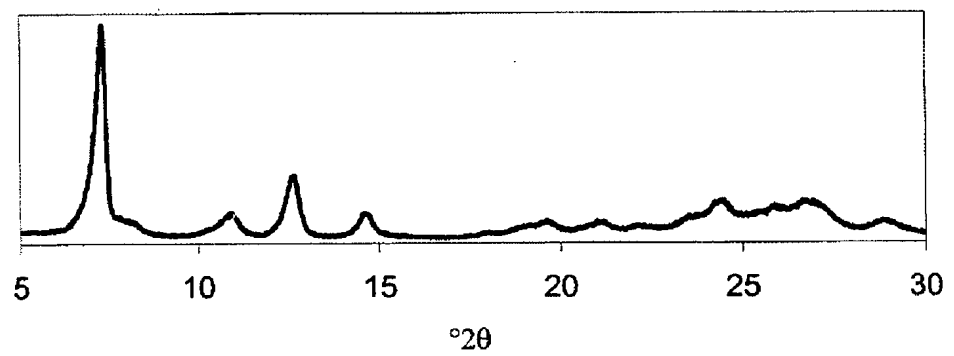


Fig. 4

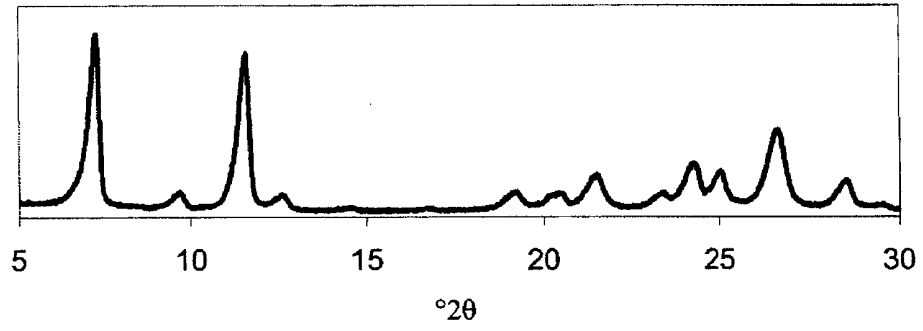


Fig. 5

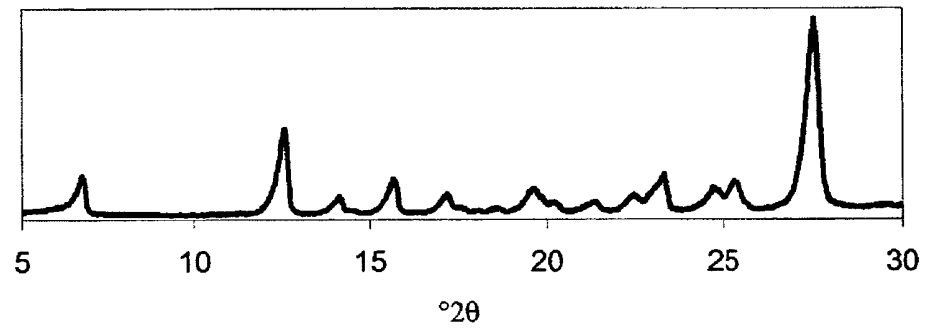


Fig. 6

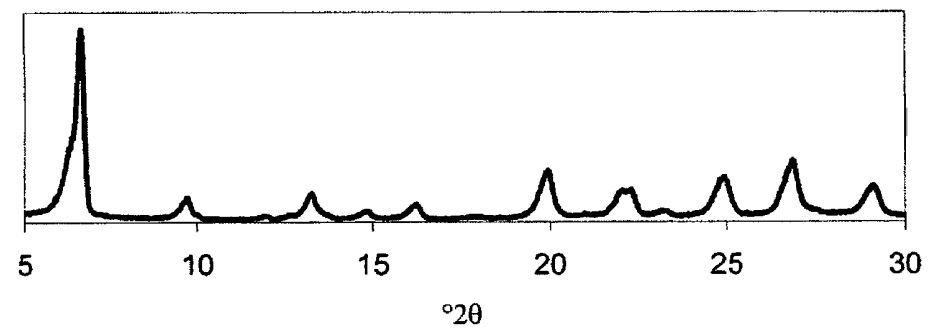


Fig. 7

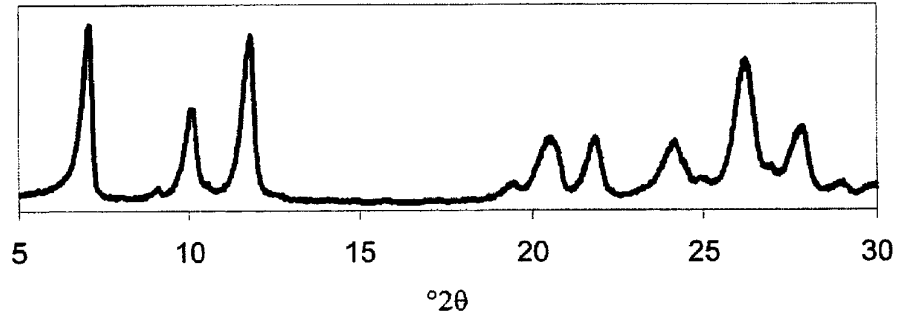


Fig. 8

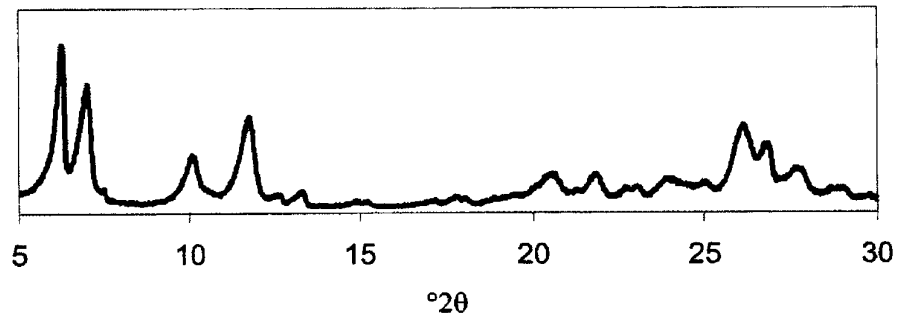


Fig. 9

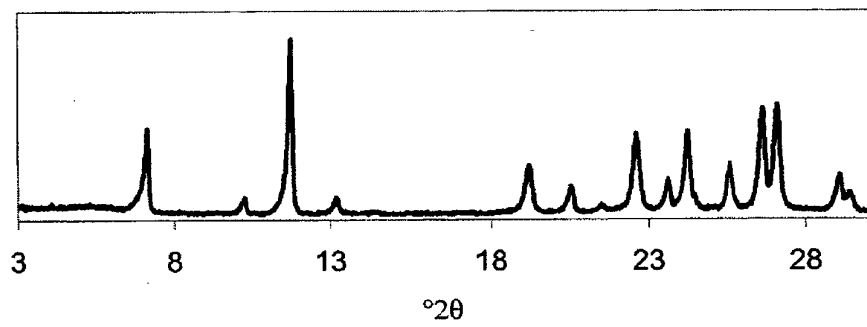


Fig. 10

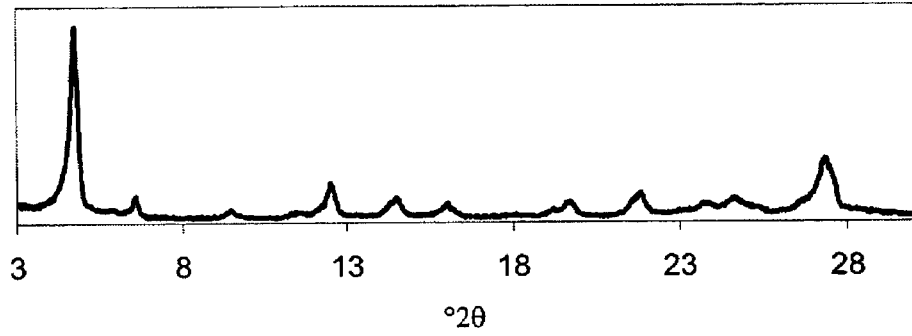


Fig. 11

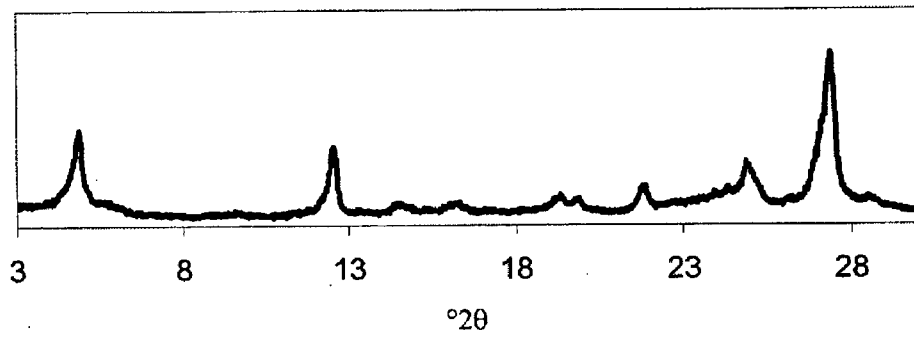


Fig. 12

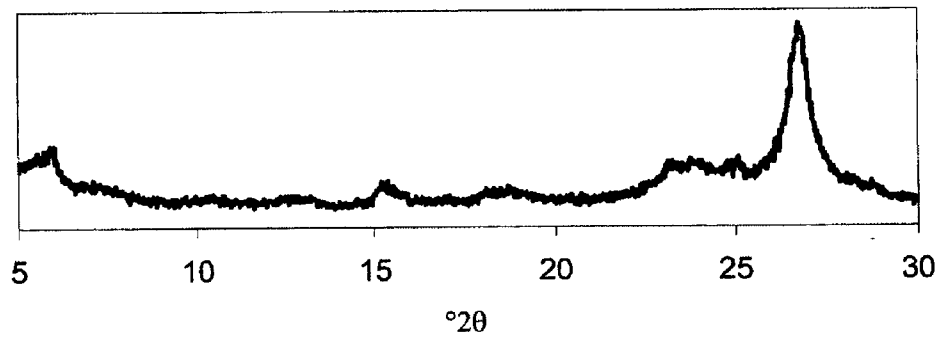


Fig. 13

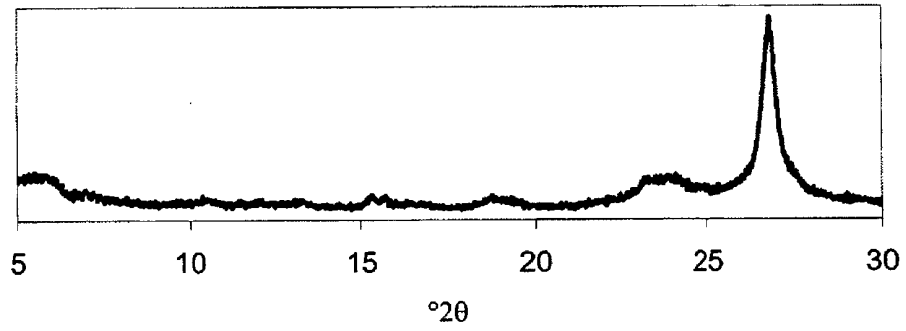


Fig. 14

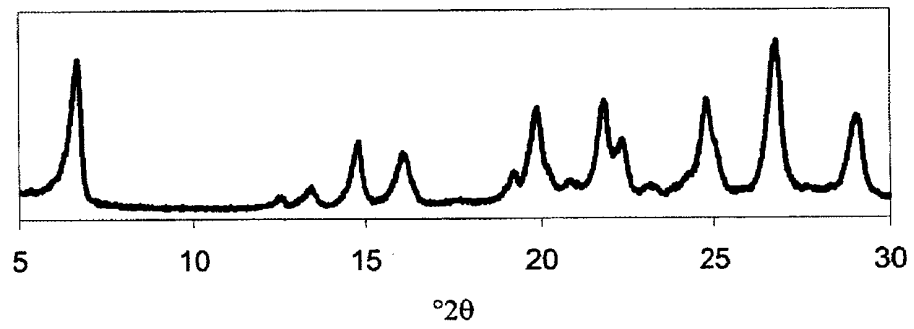


Fig. 15

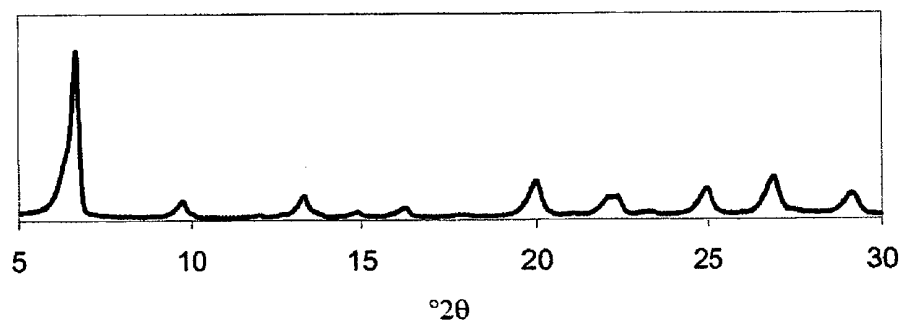


Fig. 16

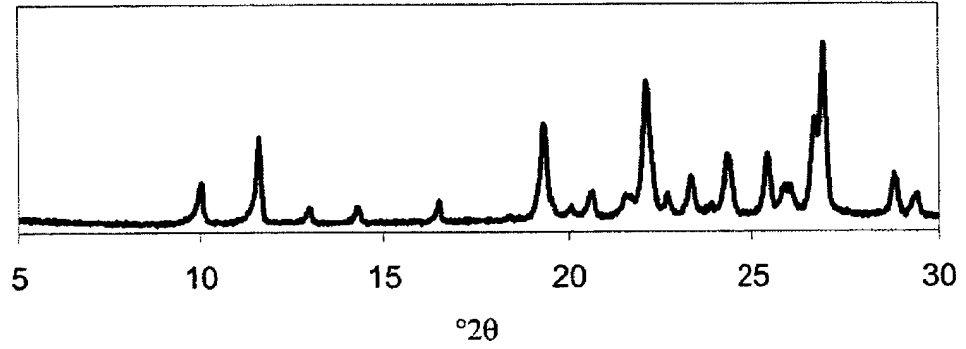


Fig. 17

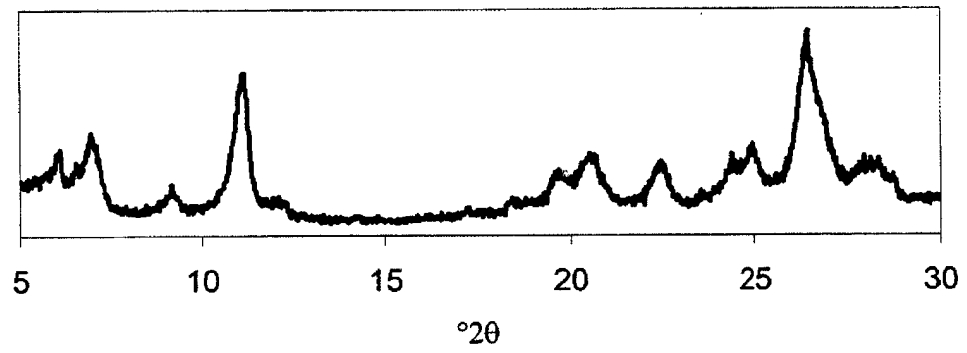


Fig. 18

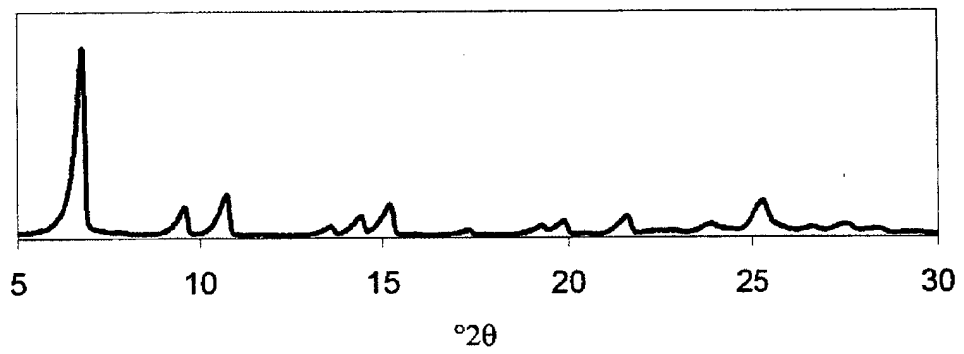


Fig. 19

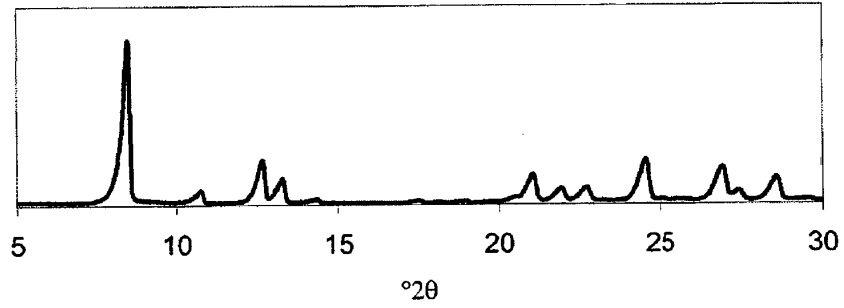


Fig. 20

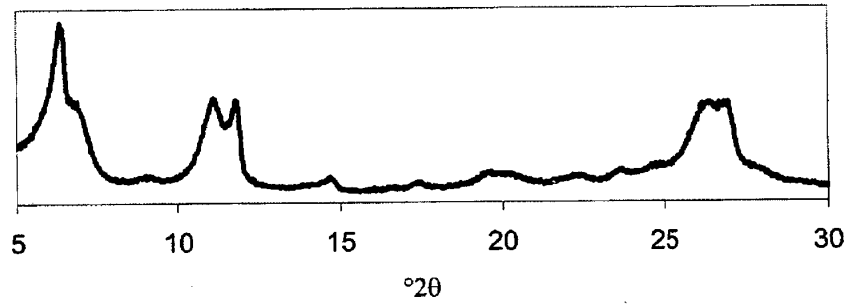


Fig. 21

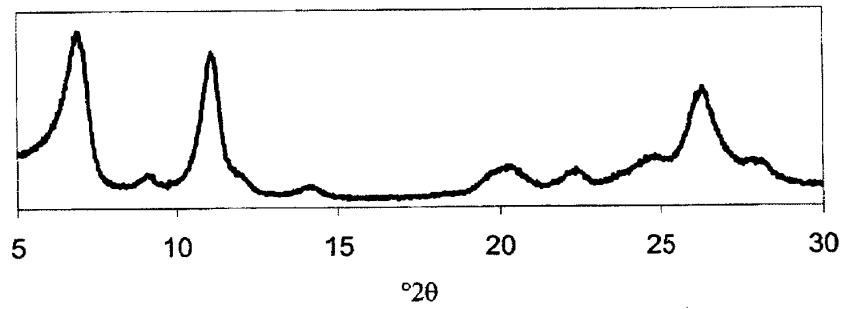


Fig. 22

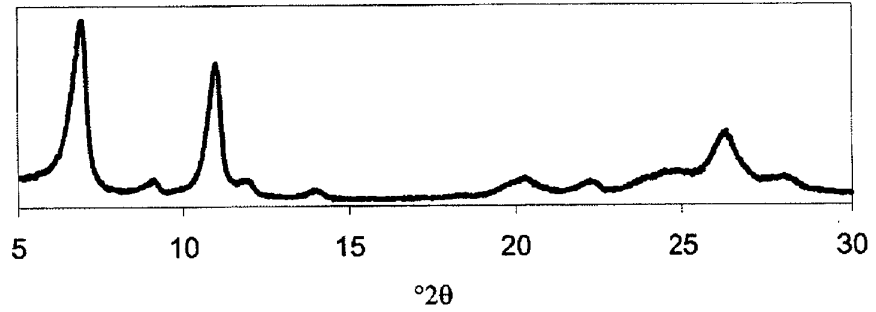


Fig. 23

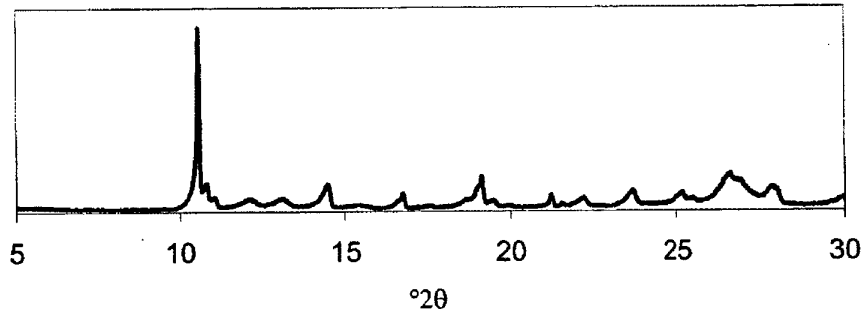


Fig. 24

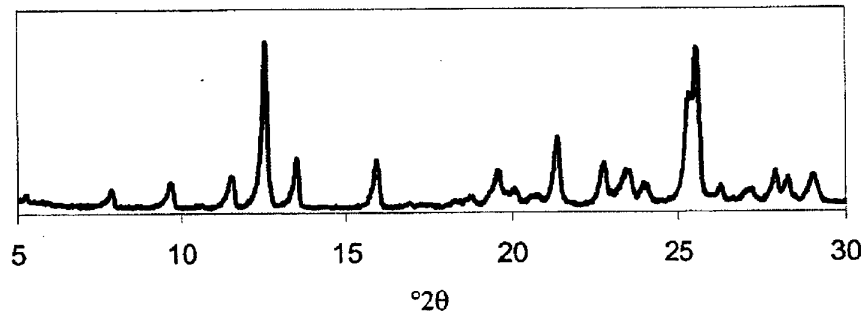


Fig. 25

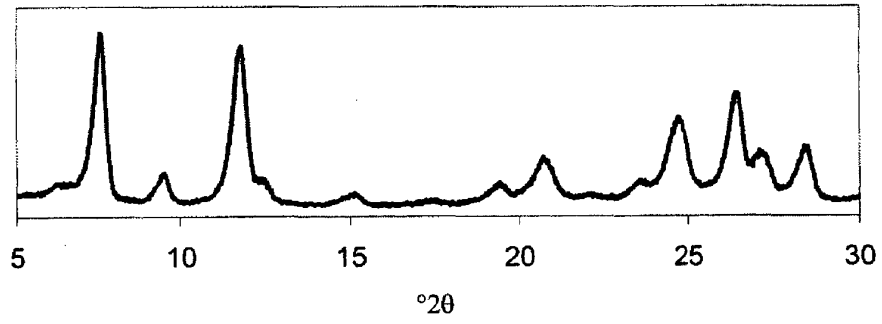


Fig. 26

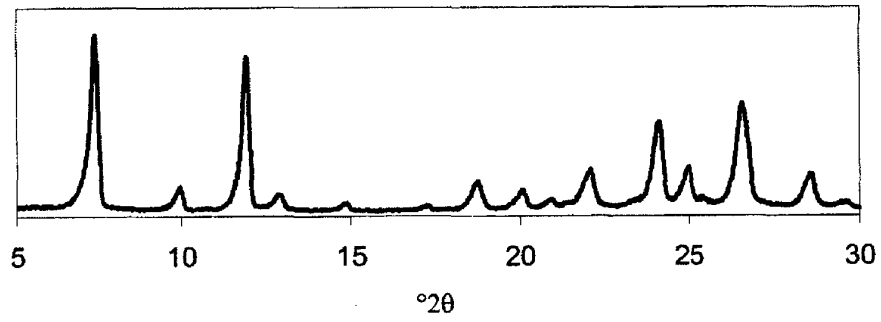


Fig. 27

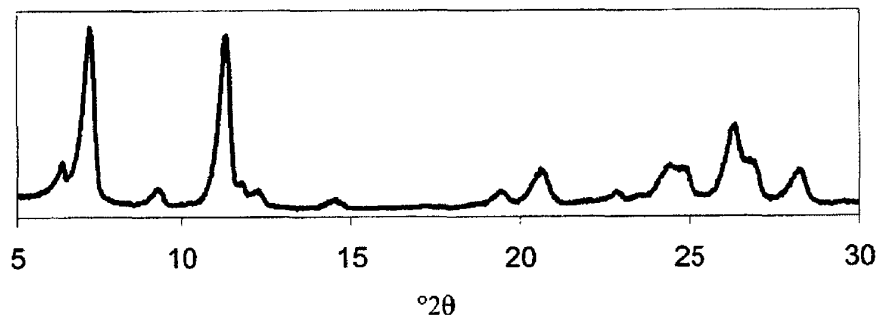


Fig. 28

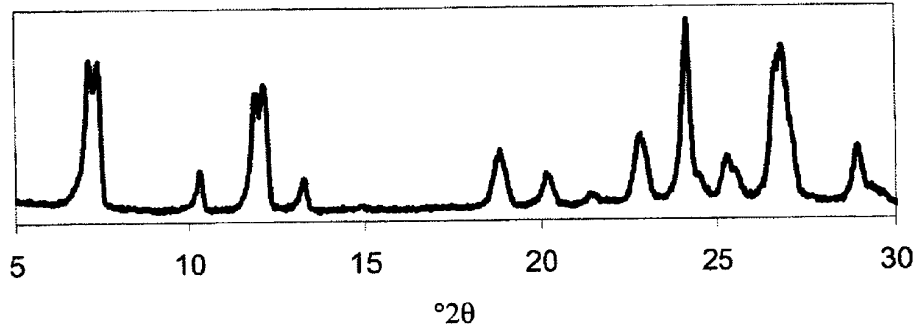


Fig. 29

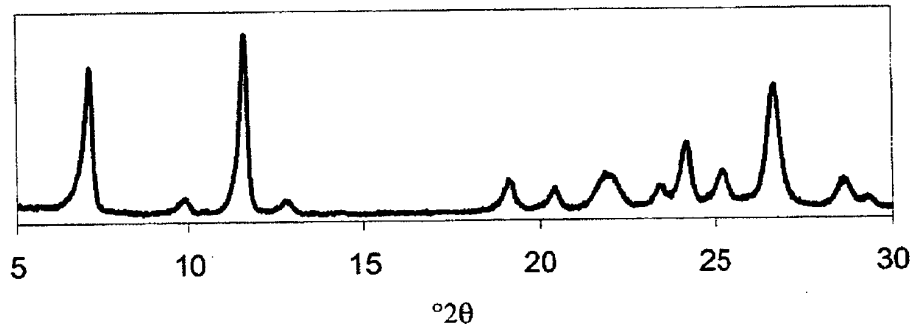


Fig. 30

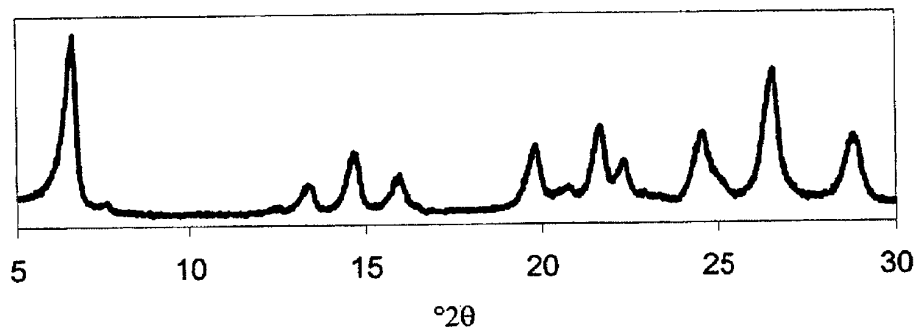


Fig. 31

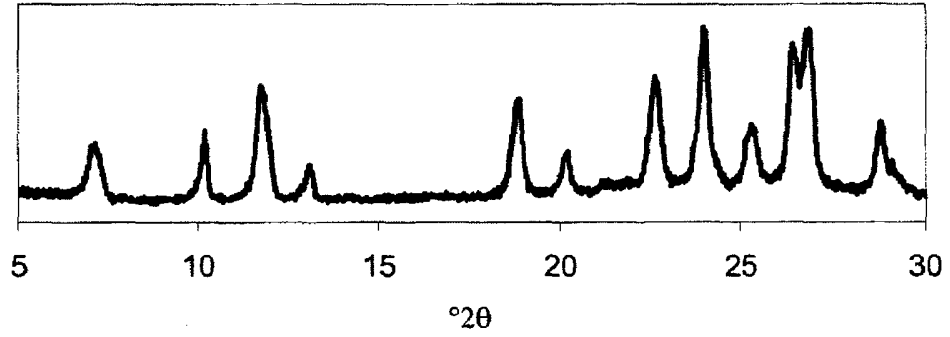


Fig. 32

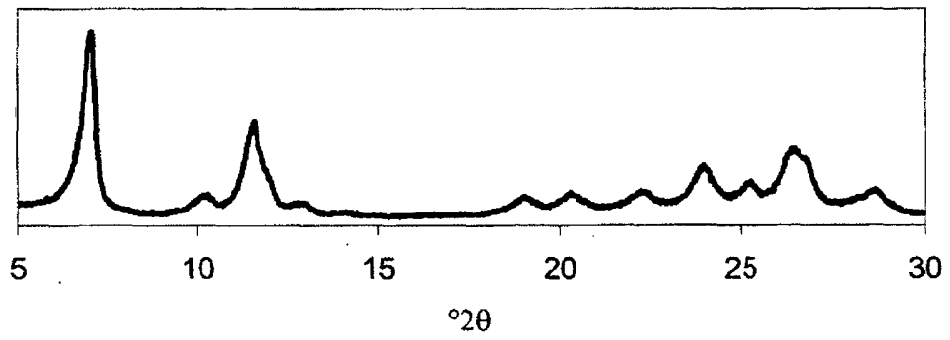


Fig. 33

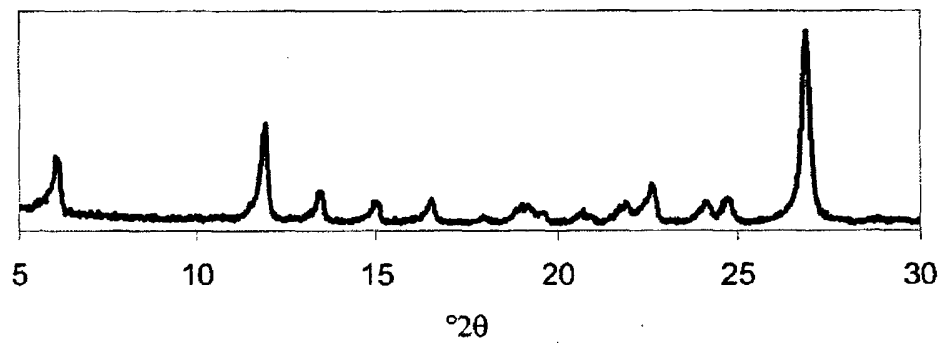


Fig. 34

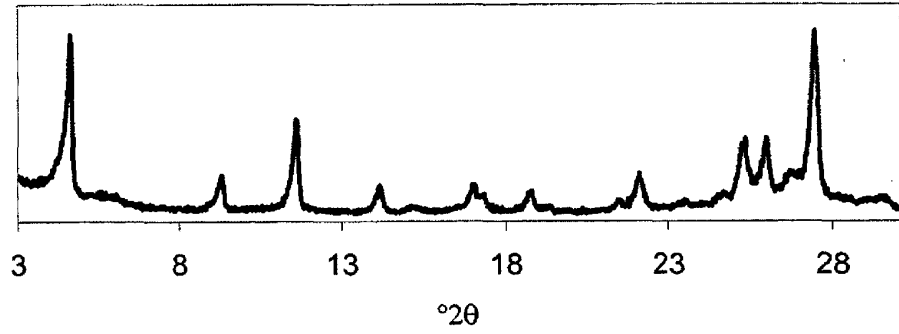


Fig. 35

