



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0717624-4 B1



(22) Data do Depósito: 15/10/2007

(45) Data de Concessão: 14/03/2017

(54) Título: MATERIAL DE ELEVADO PESO MOLECULAR COLORIDO EM MASSA, SEU PROCESSO DE COLORAÇÃO, CORANTES MONOAZO, MISTURA OU SOLUÇÃO SÓLIDA, E SEU USO

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

(30) Prioridade Unionista: 08/12/2006 EP 06 125714.3, 25/10/2006 EP 06 122940.7

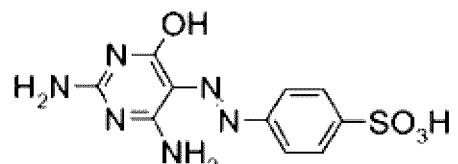
(73) Titular(es): CIBA HOLDING INC.

(72) Inventor(es): THOMAS RUCH; URSULA LUTERBACHER

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MATERIAL DE ELEVADO PESO MOLECULAR COLORIDO EM MASSA, SEU PROCESSO DE COLORAÇÃO, CORANTES MONOAZO, MISTURA OU SOLUÇÃO SÓLIDA, E SEU USO".

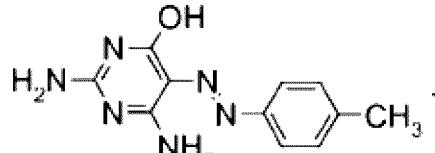
5 O pigmento amarelo de índice de cor 191:2 é um pigmento que tem uma excelente capacidade de coloração, mas tem que ser preparado a partir de produtos químicos básicos em uma série de etapas. Há, portanto, uma necessidade quanto a um pigmento que tenha uma capacidade de coloração similarmente boa que seja simples de preparar e exiba boas propriedades relacionadas com a aplicação na coloração em massa de polímeros.

10 A patente JP S34/000875 apresenta compostos que podem ser usados como antagonistas para o metabolismo de ácidos nucleicos e medicamentos contra o câncer (ou como materiais de partida para os mesmos), incluindo o



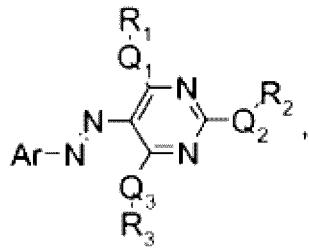
composto da fórmula

15 A patente DE-OS 1445982 descreve um processo para a preparação de derivados de 4-amino-5-arylazopyrimidina, no exemplo 8, que tem a

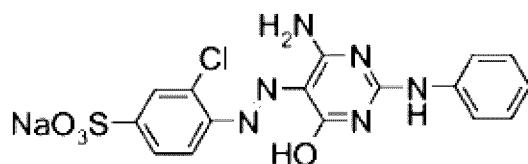


fórmula

A patente DE-OS 1769250 descreve um processo para a preparação de corantes de azopyrimidina solúveis em água da fórmula geral



20 e no exemplo 104 um corante da fórmula

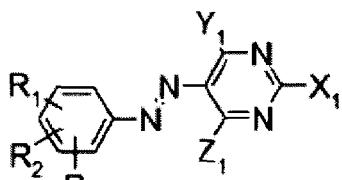


, que tinge fibras de lã e de poliamida

1a

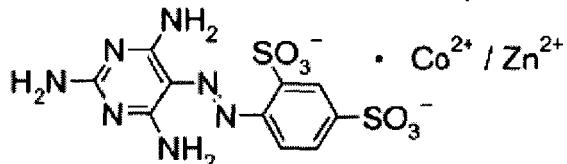
em tons amarelos puros firmes.

A patente DE-OS 2351294 descreve pigmentos azo da fórmula

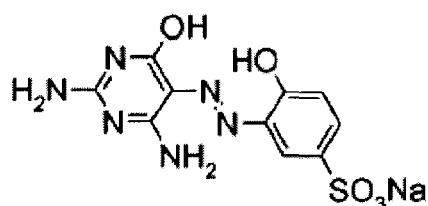


geral preferida , em que X_1 pode ser, entre outros, amino, e Y_1 e Z_1 são OH ou NH₂, mas X_1 , Y_1 e Z_1 não são todos OH simultaneamente. As definições de R_1 , R_2 e R_3 não incluem os grupos SO₃H nem os seus sais.

5 A patente U.S. 4.340.430 apresenta pigmentos azo de triaminopyrimidina, e nos exemplos 21/22 aqueles da fórmula

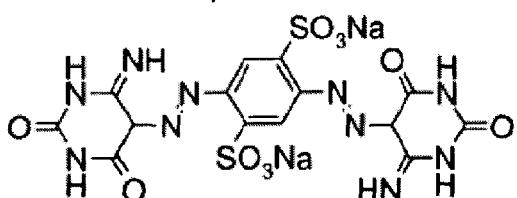


A patente PL 162231 B2 apresenta corantes azo para lãs tingindo-se ou poliamida, e no Exemplo 2 aquele da fórmula



10

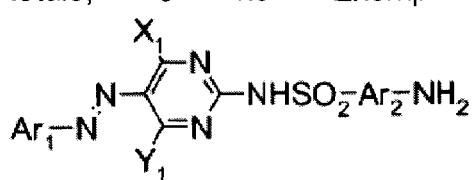
A patente DE-OS 2428199 apresenta pigmentos da fórmula



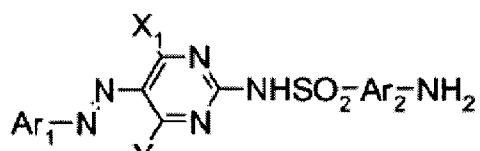
15

A patente EP 0591105 A2 apresenta compostos bisazo que são preparados em um processo de duas etapas em rendimentos insatisfatórios

totais, e no Exemplo 41 o composto da fórmula



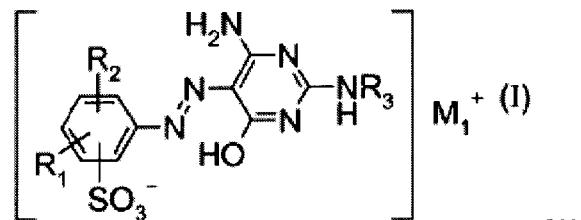
A patente DE-OS 4407802 apresenta compostos azo e interme-



diários da fórmula geral

Agora foi descoberto surpreendentemente que os corantes bons para a coloração em massa de polímeros podem ser preparados de uma maneira muito simples.

5 A invenção refere-se, por conseguinte, a um processo para a coloração em massa de material de elevado peso molecular, em cujo pro-



cesso um composto da fórmula (I)

ou

um tautômero do mesmo, em que

10 M_1 é H, $\frac{1}{2}$ M_2 , $\frac{1}{3}$ M_3 ou $\text{NR}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7$, de preferência H, $\frac{1}{2}$ M_2 ou $\text{NR}_4\text{R}_5\text{R}_6\text{R}_7$, e especialmente H,

M_2 é um metal alcalino-terroso ou um metal de transição no estado de oxidação II ou um oxo-metal no estado de oxidação IV,

M_3 é Al (III), um metal de transição no estado de oxidação III ou um oxo-metal no estado de oxidação V,

15 R_1 é H ou um substituinte não-iônico,

R_2 é H ou, independentemente de R_1 , um outro substituinte não-iônico,

R_3 é H, alquila C₁-C₆, fenila, CO-alquila C₁-C₆ ou CO-fenila, de preferência H ou CO-alquila C₁-C₆, e especialmente H, e

20 cada um de R_4 , R_5 , R_6 e R_7 é, independentemente dos outros, H ou fenila, benzila ou alquila C₁-C₆, que são não-substituídos ou podem ser substituídos por hidróxi ou por halogênio e no caso de alquila C₃-C₆ é não-interrompido ou então interrompido por O,

é incorporado no material de elevado peso molecular antes ou
25 durante a modelagem.

M_2 é de preferência Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr, TiO, Zn ou ZrO.

M_3 é de preferência Al, Ce, Co, Cr, Fe ou VO. As frações $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{3}$ significam que um átomo de metal M_2 ou M_3 forma um sal com dois ou com três moléculas de sulfonato, respectivamente.

R_1 é de preferência um substituinte de não-iônico que tem uma constante de Hammett para σ_p de -0,3 a 0,6, e especialmente de -0,3 a 0,3. R_2 é de preferência H ou, independentemente de R_1 , um outro substituinte não-iônico que tem uma constante de Hammett para σ_p de -0,3 a 0,6, e especialmente de -0,3 a 0,3, mas R_2 é muito especialmente H.

Os substituintes não-iônicos tendo uma constante de Hammett para σ_p de -0,3 a 0,6 são, por exemplo, OCH_3 ($\sigma_p = -0,27$), terc- C_4H_9 ($\sigma_p = -0,20$), CH_3 ($\sigma_p = -0,17$), $NHCOCH_3$ ($\sigma_p = -0,01$), C_6H_5 ($\sigma_p = -0,01$), F ($\sigma_p = 0,06$), I ($\sigma_p = 0,18$), Cl ($\sigma_p = 0,22$), Br ($\sigma_p = 0,23$), $CO_2C_2H_5$ ($\sigma_p = 0,45$) e CF_3 ($\sigma_p = 0,54$).

As constantes de Hammett de substituintes comuns podem ser encontradas na forma tabular, por exemplo, na enciclopédia de Römpf (www.roempp.com). As constantes de Hammett de outros substituintes podem ser determinadas de acordo com Chem. Rev. 17, 125-136 [1935]. Os substituintes iônicos, tais como COO^- ou SO_3^- , e os substituintes fortemente polarizadores, tais como $N(CH_3)_3$ ($\sigma_p = -0,83$), NH_2 ($\sigma_p = -0,66$), OH ($\sigma_p = -0,37$), CN ($\sigma_p = 0,66$) ou NO_2 ($\sigma_p = 0,78$), no entanto, normalmente resultam indesejavelmente em propriedades menos vantajosas.

Os compostos da fórmula (I) também podem estar na forma de misturas ou soluções sólidas com outros sais (por exemplo, com sais de metais alcalinos). Dependendo dos parâmetros da reação e de secagem, também é possível que a água de cristalização esteja presente.

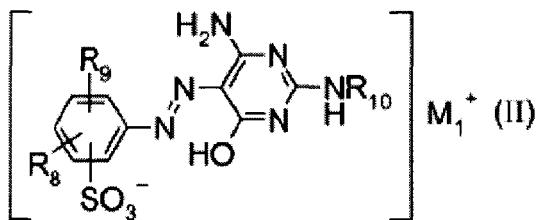
Alquila C_1-C_6 é, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, terc-butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2-dimetilpropila ou n-hexila. O halogênio é cloro, bromo, flúor ou iodo, de preferência flúor ou cloro, e especialmente flúor em alquila (por exemplo, trifluorometila, a,a,a-trifluoroetila ou grupos alquila perfluoretados tais como hepta-fluoropropila) e cloro em fenila.

É especialmente preferido que R_1 seja alquila C_1-C_6 , O-alquila

C_1-C_6 , $NHCO$ -alquila C_1-C_6 , fenila ou Cl, e mais especialmente alquila C_1-C_4 , por exemplo, terc-butila ou muito especialmente metila, e que R_2 e R_3 sejam hidrogênio. O grupo sulfo SO_3M fica de preferência na posição orto para a ponte azo.

5 Em especial, muitos dos compostos particularmente interessantes são novos. A invenção também refere-se, por conseguinte, a um comp-

posto da fórmula (II) ou um tautômero do mesmo, em que



ou um tautô-

M_1 é H, $\frac{1}{2} M_2$, $\frac{1}{3} M_3$ ou $NR_4R_5R_6R_7$, de preferência H, $\frac{1}{2}$.

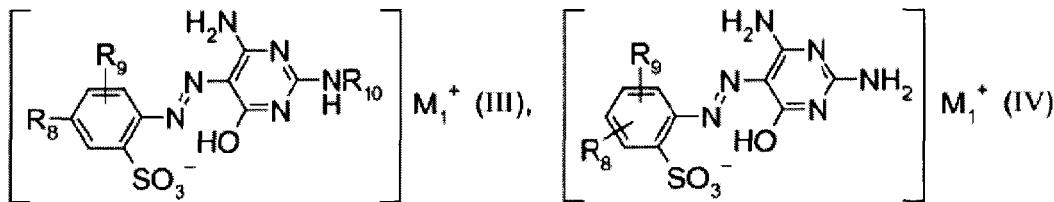
10 R_8 é um substituinte não-iônico tendo uma constante de Hammett para σ_p de -0,3 a 0,6, de preferência de -0,3 a 0,3,

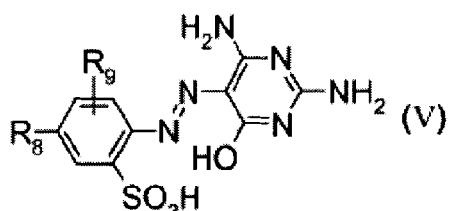
R_9 é H ou, independentemente de R_8 , um substituinte mais adicional de não-iônico que tem uma constante de Hammett σ_p de -0,3 a 0,6, de preferência de -0,3 a 0,3,

15 R_{10} é H, alquila C_1-C_6 , fenila, CO- alquila C_1-C_6 ou CO-fenila, de preferência H ou CO- alquila C_1-C_6 , e especialmente H, e

cada um de R_4 , R_5 , R_6 e R_7 é, independentemente dos outros, H ou fenila, benzila ou alquila C_1-C_6 , que são não-substituídos ou podem ser substituídos por hidróxi ou por halogênio e no caso de alquila C_3-C_6 é não-interrompido ou então interrompido por O.

20 É dada preferência aos compostos das fórmulas (III), (IV) e (V)



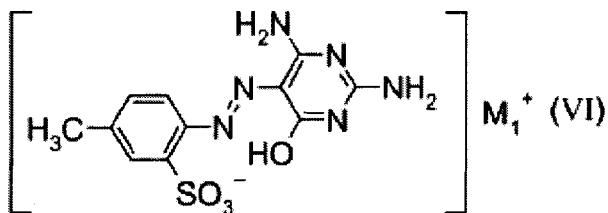


e especialmente , que também podem estar presentes como tautômeros, por exemplo, como sulfobetaínas (quando M_1^+ é H).

Em geral, as sulfobetaínas se distinguem vantajosamente por 5 uma resistência tintorial particularmente elevada e um tom de cor ligeiramente mais avermelhado a alaranjado com boas propriedades de firmeza.

Nas fórmulas (II), (III) e (IV), as mesmas outras preferências se aplicam a R_8 , R_9 e R_{10} do mesmo modo que para R_1 , R_2 e R_3 , respectivamente, na fórmula (I).

10 É dada preferência especial aos compostos da fórmula (VI)



Os compostos das fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V) e (VI) resultam em colorações surpreendentemente estáveis a altas temperaturas, de fixação rápida e tintorialmente resistentes quando usados para a coloração em 15 massa de materiais de elevado peso molecular, em especial os plásticos e as fibras de plásticos.

Os corantes de acordo com a invenção podem ser preparados de acordo com os processos conhecidos per se ou de maneira análoga aos mesmos e isolados na forma pura e secados, e em seguida são imediatamente dispersíveis em plásticos, revestimentos de superfície e tintas de impressão, por exemplo, ao usar um triturador de esferas ou um triturador de grânulos. Eles também podem ser usados na forma de bolos de prensa molhados diretamente para a produção de dispersões de pigmentos. Para melhorar as propriedades relacionadas com a aplicação, os aditivos habituais 20 podem ser opcionalmente adicionados a concentrações habituais aos corantes de acordo com a invenção antes ou durante a precipitação ou o isola-

mento.

A invenção também refere-se, por conseguinte, a um material de elevado peso molecular colorido em massa que compreende 0,01 a 70% em peso, com base no material de elevado peso molecular colorido total, de um
5 composto da fórmula (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) que está presente na forma de partículas sólidas distribuídas no material de elevado peso molecular ou que, na forma dissolvida, penetra homogeneousmente no material de elevado peso molecular.

A invenção também refere-se ao uso de um composto da fórmula (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI) na coloração em massa de um material de elevado peso molecular.
10

O material de elevado peso molecular é de preferência uma poliolefina, tal como polietileno de densidade alta, média ou baixa (HDPE, HD-PE-HMW, HDPE-UHMW, LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE), polipropileno ou
15 poli-isobutileno, um grau surpreendente de estabilidade a altas temperaturas é atingido, o que também é de interesse até mesmo para aplicações em poliamida.

Embora os corantes de acordo com a invenção sejam especialmente apropriados para a coloração em massa de poliolefinas, e mais especialmente o polietileno, eles também podem ser usados de maneira vantajosa para a coloração em massa de outros polímeros.
20

O material orgânico de elevado peso molecular a ser colorido de acordo com a invenção pode ser de origem natural ou sintética e tem em geral um peso molecular na faixa de 10^3 a 10^8 g/mol. Ele pode ser, por exemplo, uma resina natural ou um óleo de secagem, uma borracha ou caseína, ou uma substância natural modificada, tal como borracha cloretada, uma resina de alquila modificada com óleo, viscose, ou um éter ou um éster de celulose, tal como o acetato de celulose, o propionato de celulose, o acetobutirato de celulose ou a nitrocelulose, mas é em especial um polímero orgânico completamente sintético (tanto plásticos termorrígidos quanto termoplásticos), uma vez que sejam obtidos pela polimerização, pela policondensação ou pela poliadição, por exemplo, policarbonato, poliéster, tal como o
25
30

tereftalato de polietileno ou o tereftalato de polibutileno, poliolefinas, tais como o polietileno, o polipropileno ou o poli-isobutileno, poliolefinas substituídas, tais como produtos da polimerização de cloreto de vinila, acetato de vinila, estireno, acrilonitrilo ou ésteres de ácido acrílico e/ou ácido metacrílico, ou butadieno, poliestireno ou metacrilato de polimetila, e também os produtos da copolimerização dos ditos monômeros, em especial acrilonitri-lo/butadieno/estireno (ABS), estireno/acrilonitrilo (SAN) ou EVA.

Da gama de resinas de poliadição e resinas de policondensação, podem ser mencionados os produtos da condensação de formaldeído com fenóis, denominados fenoplastos, e os produtos da condensação de formaldeído com uréia, tiouréia e melamina, denominados aminoplastos, os poliésteres usados como resinas de revestimento de superfície, tanto saturadas, tais como as resinas de alquida, quanto insaturadas, tais como as resinas maleicas, e também os poliésteres e poliamidas ou silicones lineares.

Além disso, o material orgânico de elevado peso molecular pode ser um aglutinante para os revestimentos de superfície ou as tintas de impressão, tais como o óleo de semente de linhaça fervido, a nitrocelulose, resinas de alquida, resinas de melamina, resinas de uréia-formaldeído, resinas acrílicas ou outros precursores enrijecíveis ou polimerizáveis.

Os ditos compostos de elevado peso molecular podem ser usados sozinhos ou em misturas, na forma de composições de plástico, soluções ou massas em fusão, que podem ser opcionalmente giradas para formar fibras. Eles podem ser uma composição pronta para ser usada ou um artigo formado a partir da mesma, ou uma batelada principal, por exemplo, na forma de grânulos. Opcionalmente, também é possível o seu uso para colorir materiais orgânicos de elevado peso molecular de acordo com os aditivos habituais da invenção, os quais podem ser contidos no material orgânico não colorido e no corante ou podem ser adicionados durante a incorporação.

Os exemplos de tais aditivos incluem estabilizantes, tais como antioxidantes, estabilizantes UV ou estabilizantes da luz, tensoativos, agentes umectantes, plastificantes ou incrementadores de textura. Quando os

incrementadores de textura são desejados, eles são opcionalmente de preferência adicionados aos corantes de acordo com a invenção tão logo que seja possível durante a síntese ou durante o pós-tratamento.

Os incrementadores de textura incluem, por exemplo, ácidos graxos que têm pelo menos 12 átomos de carbono, tais como, em especial, o ácido esteárico ou beênico, a amida de ácido esteárico ou beênico, sais de ácido esteárico ou beênico, tais como estearato ou beenato de magnésio, de zinco ou de alumínio, e também compostos de amônio quaternário tais como, em especial, os sais de tri(C1-C4)alquilbenzilamônio, tais como os sais de trimetil-, trietyl-, tri-n-propil-, tri-isopropil-, tri-n-butil-, tri-sec-butil- e tri-terc-butil-benzilamônio, e também plastificantes, tais como o óleo de soja epoxidado, ceras, tal como a cera de polietileno, ácidos de resinas, tal como o ácido abiético, sabão de colofônio, colofônio hidrogenado ou dimerizado, ácido (C₁₂-C₁₈) parafina dissulfônico, alquilfenóis e álcoois, tal como o álcool estearílico, e também lauril amina ou estearil amina, e/ou 1,2-dióis alifáticos, tal como o 1,2-dodecanodiol.

Os incrementadores de textura preferidos são a lauril amina e a estearil amina, os 1,2-dióis alifáticos, o ácido esteárico e suas amidas, sais e ésteres, óleo de soja epoxidado, ceras e ácidos de resinas.

Tais aditivos podem ser adicionados, por exemplo, vantajosamente nas quantidades de 0,05 a 25% em peso, e de preferência de 0,5 a 15% em peso, com base na composição de acordo com a invenção, antes, durante ou após a sua preparação.

A pigmentação das substâncias orgânicas de elevado peso molecular com os corantes de acordo com a invenção é realizada, por exemplo, ao misturar tal corante, opcionalmente na forma de uma batelada principal, com os substratos ao usar trituradores de roletes ou um aparelho misturador ou triturador. O material colorido é então colocado geralmente na forma final desejada pelos métodos conhecidos per se, tais como a calandragem, a moldagem por compressão, a extrusão, o revestimento, a aspersão, a moldagem, a impressão ou a moldagem por injeção. Normalmente é desejável, a fim de produzir moldagens não rígidas ou para reduzir a sua fragilidade, a

incorporação dos chamados plastificantes nos compostos de elevado peso molecular antes da modelação. Como plastificantes, podem ser usados, por exemplo, ésteres de ácido fosfórico, de ácido ftálico ou de ácido sebácico.

5 No processo de acordo com a invenção, os plastificantes podem ser incorporados nos polímeros antes ou depois da incorporação do corante de pigmento. Também é possível, a fim de obter tons diferentes de cor, adicionar aos materiais orgânicos de elevado peso molecular, além das composições de pigmentos, também cargas ou outros constituintes que conferem cor, tais como pigmentos brancos, coloridos ou pretos, bem como pigmentos de efeito,

10 10 na respectiva quantidade desejada.

A misturação do corante também pode ser efetuada imediatamente antes da etapa de processamento real, por exemplo, ao alimentar continuamente um corante pulverulento de acordo com a invenção e, ao mesmo tempo, um material orgânico de elevado peso molecular granulado,

15 e opcionalmente também ingredientes adicionais tais como, por exemplo, aditivos, diretamente na zona de entrada de uma extrusora, onde a misturação ocorre imediatamente antes do processamento. Em geral, no entanto, é preferível misturar de antemão o corante no material orgânico de elevado peso molecular, uma vez que resultados mais uniformes podem ser obtidos.

20 Para colorir os revestimentos de superfície e as tintas de impressão, os materiais orgânicos de elevado peso molecular e os corantes de acordo com a invenção são finamente dispersados ou dissolvidos, opcionalmente em conjunto com aditivos, tais como estabilizantes, dispersantes, incrementadores de brilho, cargas, outros pigmentos, secantes ou plastificantes, em geral em um solvente ou em solvente ou uma mistura de solventes orgânica e/ou aquosa. É possível usar um procedimento em que os componentes individuais são dispersados ou dissolvidos separadamente ou em que uma pluralidade dos mesmos é dispersada ou dissolvida em conjunto e somente então todos os componentes são combinados.

25

30 Os revestimentos de superfície são aplicados, por exemplo, por imersão, aplicação com faca, extração de película, aplicação com escova ou aspersão, e os revestimentos de acordo com a invenção são formados após

a secagem e o endurecimento, vantajosamente termicamente ou por meio de irradiação. Outros métodos de aplicação que resultam em revestimentos incluem os métodos de revestimento com pó e de revestimento em bobina, todos os detalhes dos quais são conhecidos per se por um elemento versado na técnica.

Quando o material de elevado peso molecular a ser colorido é um revestimento de superfície, ele pode ser um revestimento habitual ou um revestimento de uma especialidade, por exemplo, um revestimento automotivo.

As tintas de impressão de composições geralmente sabidas são aplicadas por métodos habituais, por exemplo, pela impressão de texto (impressão flexográfica), impressão planográfica (impressão em offset, impressão litográfica), impressão de entalhe (rotogravura, gravação em aço), impressão em tela ou impressão com jato de tinta (métodos piezo ou de bolhas de vapor), por exemplo, em papel, papelão, metal, madeira, couro, plásticos ou têxteis, para publicações, ilustrações, embalagens, notas de dinheiro, documentos de logística ou decoração. Outras composições de tinta podem ser usadas em canetas esferográficas e canetas de ponta porosa, bem como em almofadas de tinta, fitas de tinta e cartuchos de tinta.

É aconselhável que o elemento versado na técnica experimente rotineiramente quaisquer composições de plásticos, de revestimento de superfície ou de tinta de impressão do seu conhecimento, por exemplo, aquelas que são o objeto de pedidos de patentes publicados ou aquelas que estão comercialmente disponíveis, mesmo quando não se tem o conhecimento preciso de suas composições.

Além da coloração em massa de materiais orgânicos de elevado peso molecular na forma de plásticos, revestimentos de superfície e tintas de impressão, os corantes de acordo com a invenção também são apropriados, por exemplo, para a produção de toners sólidos, fitas de transferência de cera ou filtros de cores.

Os exemplos a seguir ilustram a invenção, mas não limitam o âmbito da mesma (a menos que esteja indicado de alguma outra maneira,

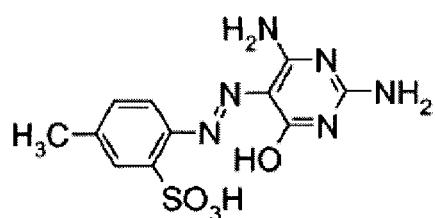
"%" denota sempre a % em peso):

Exemplo 1

7,56 g de ácido 4-metilanilina-2-sulfônico (99%) são agitados em 160 ml de água e dissolvidos com 4 ml de uma solução de hidróxido de sódio a 30%. 14 ml de ácido clorídrico a 37% (grau técnico) são então adicionados. A mistura é resfriada até 0-5°C e 10 ml de uma solução aquosa de nitrito de sódio a 4N são adicionados em gotas. Depois de duas horas, 4 ml de uma solução aquosa de ácido sulfâmico a 1N são adicionados à suspensão de diazônio.

5 10 5,55 g de 2,4-diamino-6-hidróxi pirimidina são dissolvidos em 120 ml de uma solução de hidróxido de sódio a 30% contendo água, e adicionados então em gotas à suspensão fria de sal de diazônio dentro de um período de trinta minutos. O pH é ajustado a um pH 5,5 com uma solução de hidróxido de sódio a 30%. A mistura de reação é agitada por mais 18 horas a 15 23°C. A suspensão é dividida então em duas amostras, cada uma de cerca de 300 ml.

1) Uma parte da suspensão é aquecida até 60°C e agitada por mais uma hora. A suspensão amarela é filtrada então através de um filtro duro, lavada com 250 ml de água e secada a 90°C/5x103 Pa, resultando em



20 6,2 g de um produto da fórmula o qual, quando usado para a coloração em massa de PVC (calandra) e HDPE (moldagem por injeção), resulta em uma coloração amarelo termoestável.

Análise:	C	H	N	S	Na
[%]	40,0	3,9	26,1	9,5	< 1 ppm
calculado:	40,7	3,7	25,9	9,9	-

25 2) A segunda parte da suspensão é tratada com 1 g de monolaurato de sorbitano em 10 ml de água. A mistura é aquecida até 60°C e agitada por mais uma hora. A suspensão amarela é filtrada então através de um filtro duro e o resíduo é lavado com 250 ml de água e secado em uma cabi-

ne de vácuo a 90°C/5x103 Pa, resultando em 7,4 g de um produto que, quando usado para a coloração em massa de PVC (calandra) e HDPE (moldagem por injeção), resulta em colorações amarelas termoestáveis.

Análise:	C	H	N	S	Na
[%]	43,3	4,5	23,3	8,4	< 1 ppm

Exemplo 2

5 22,7 g de ácido 4-metilanilina-2-sulfônico (99%) são agitados em 450 ml de água. 30 ml de ácido clorídrico a 37% (grau técnico) são então adicionados. A mistura é resfriada até 0-5°C e 40 ml de uma solução aquosa de nitrito de sódio a 4N são adicionados em gotas. Depois de uma hora e meia, 6 ml de uma solução aquosa de ácido sulfâmico a 1N são adicionados
10 à suspensão de sal de diazônio.

16,6 g de 2,4-diamino-6-hidróxi pirimidina são dissolvidos em 360 ml de uma solução de hidróxido de sódio a 30% contendo água, e então precipitados com ácido acético e resfriados até 0-5°C. A suspensão fria de sal de diazônio é então adicionada em gotas aos mesmos dentro de um período de 30 minutos, enquanto o pH é mantido em 5,5 por meio de uma solução de hidróxido de sódio a 30%. A suspensão alaranjada é agitada a 23°C por mais 18 horas, a seguir aquecida até 85°C, e agitada por duas horas, e finalmente filtrada através de um filtro duro, lavada com 1.200 ml de água e secada a 90°C/5x103 Pa, resultando em 37,7 g (96,3 % da teoria) de
15 um produto que, quando usado para a coloração em massa de PVC (calandra) e HDPE (moldagem por injeção), resulta em colorações amarelas termoestáveis.
20

Análise:	C	H	N	S	Na
[%]	40,4	3,9	26,2	9,6	< 1 ppm
calculado:	40,7	3,7	25,9	9,9	-

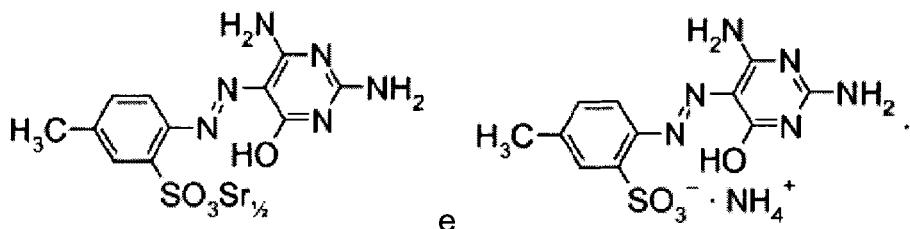
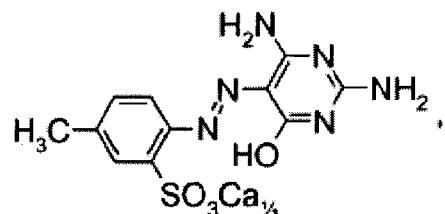
25 Com a variação do valor do pH, também é possível obter misturas de pigmento ou soluções sólidas que em parte compreendem íons de metal alcalino tal como M1+ (por exemplo, Na+, Li+, K+).

Exemplos 3 a 5

O procedimento é executado de maneira análoga ao Exemplo 2,

mas o ácido sulfônico é neutralizado com acetato de cálcio, estrôncio ou amônio quando o acoplamento é completado, resultando nos compostos que têm as seguintes estruturas que, quando usados para a coloração em massa de PVC (calandra) e HDPE (moldagem por injeção), resultam em colorações

5 amarelas termoestáveis:



Exemplo 6

0,2% em peso do produto de acordo com o Exemplo 1 ou 2 é incorporado na poliamida 6 (Ultramid® B3K, BASF) em uma extrusora, depois do que placas de teste (por exemplo, de $30 \times 50 \times 2$ mm) são produzidas através de moldagem por injeção a 240°C . São obtidas colorações homogêneas que têm boa estabilidade à luz.

Exemplos 7 a 10

O procedimento é executado de maneira análoga aos Exemplos 2?5, mas em vez do ácido 4-metilanilina-2-sulfônico é usada uma quantidade equivalente do ácido 2-metilanilina-4-sulfônico. Os resultados são muito similares àqueles dos Exemplos 2 a 5.

Exemplos 11 a 14

O procedimento é executado de maneira análoga aos Exemplos 2 a 5, mas em vez do ácido 4-metilanilina-2-sulfônico é usada uma quantidade equivalente de ácido anilina-4-sulfônico. Os resultados são muito similares àqueles dos Exemplos 2 a 5, mas com um tom de cor ligeiramente mais tingido de verde.

Exemplos 15 e 16

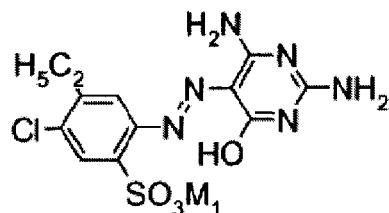
O procedimento é executado de maneira análoga aos Exemplos 2 e 3, mas em vez do ácido 4-metilanilina-2-sulfônico é usada uma quantidade equivalente de ácido anilina-3-sulfônico, sendo adicionalmente adicionados 20% em peso (com base na quantidade de pigmento que pode ser teoricamente obtido) de uma resina de colofônio para incrementar a textura.

5

Exemplos 17 a 20

O procedimento é executado de maneira análoga aos Exemplos 2 a 5, mas em vez do ácido 4-metilanilina-2-sulfônico é usada uma quantidade equivalente do ácido 2-amino-5-cloro-4-etil benzeno sulfônico:

10



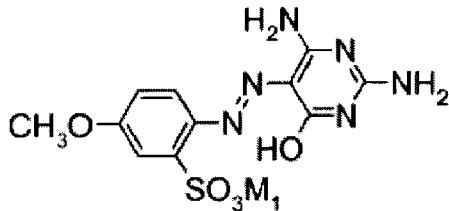
(M1+ = H+, ½Ca++, ½Sr++, NH4+)

Os resultados são muito similares àqueles dos Exemplos 2 a 5.

Exemplos 21 a 24

15

O procedimento é executado de maneira análoga aos Exemplos 2 a 5, mas em vez do ácido 4-metilanilina-2-sulfônico é usada uma quantidade equivalente do ácido 2-amino-5-metóxi benzeno sulfônico:



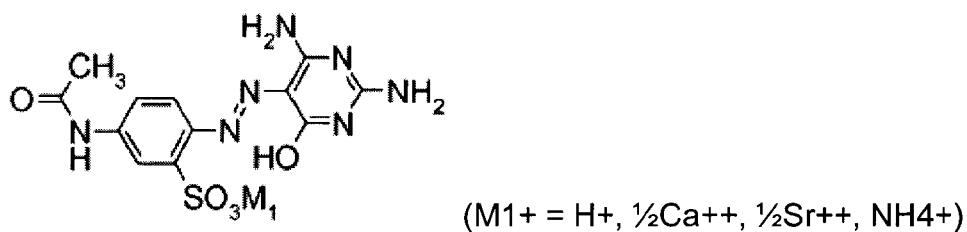
(M1+ = H+, ½Ca++, ½Sr++, NH4+)

Os resultados são muito similares àqueles dos Exemplos 2 a 5, mas com uma cor mais tingida de vermelho a alaranjado.

Exemplos 25 a 28

20

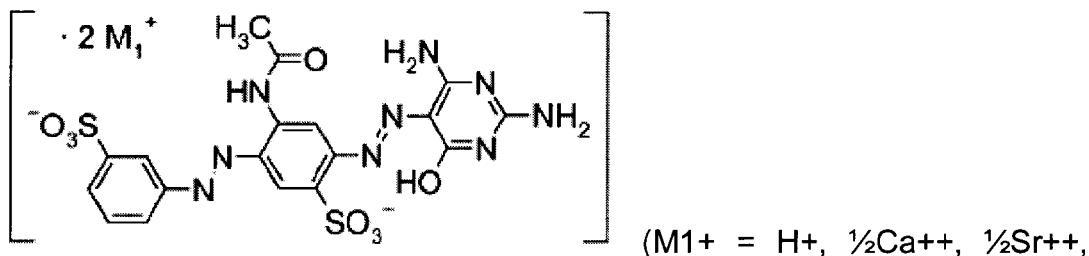
O procedimento é executado de maneira análoga aos Exemplos 2 a 5, mas em vez do ácido 4-metilanilina-2-sulfônico é usada uma quantidade equivalente do ácido 5-acetamino-2-amino benzeno sulfônico:



Os resultados são similares àqueles dos Exemplos 2 a 5, mas com uma cor mais tingida de vermelho a alaranjado.

Exemplos 29 a 32

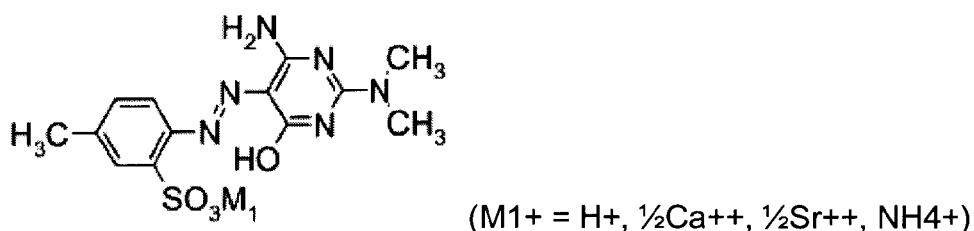
- 5 O procedimento é executado de maneira análoga aos Exemplos 2 a 5, mas em vez do ácido 4-metilanilina-2-sulfônico é usada uma quantidade equivalente do ácido 4-acetamino-2-amino-5-(2'-sulfofenilazo)-benzeno sulfônico:



Os resultados são similares àqueles dos Exemplos 2 a 5, mas com uma cor mais tingida de vermelho a alaranjado.

Exemplos 33 a 36

- O procedimento é executado de maneira análoga aos Exemplos 2 a 5, mas em vez de 2,4-diamino-6-hidróxi pirimidina é usada uma quantidade equivalente de 4-amino-2-dimetilamino-6-hidróxi pirimidina:



Os resultados são similares àqueles dos Exemplos 2 a 5, mas com uma cor mais tingida de alaranjado a vermelho.

Exemplos 37 a 66

Os pigmentos obtidos de acordo com os Exemplos 7 a 36 são usados para a coloração em massa de PVC em calandra, resultando em

colorações homogêneas que têm uma boa estabilidade à luz.

Exemplos 67 a 96

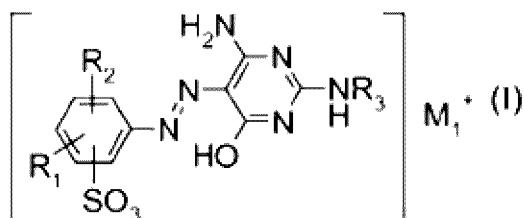
Os pigmentos obtidos de acordo com os Exemplos 7 a 36 são usados para a coloração em massa de HDPE em um processo de moldagem por injeção, resultando em colorações homogêneas que têm uma boa estabilidade à luz.

Exemplos 97 a 122

0,2% em peso dos pigmentos obtidos de acordo com Exemplos 7 a 32 é incorporado na poliamida 6 de acordo com o Exemplo 6, depois do 10 que placas de teste (por exemplo, de 30 × 50 × 2 mm) são produzidas através de moldagem por injeção a 240°C. São obtidas colorações homogêneas que têm uma boa estabilidade à luz.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para coloração em massa de material de elevado peso molecular, caracterizado pelo fato de que um composto da fórmula (I)



5 ou um tautômero do mesmo,

na qual

M₁ é H, ½ M₂, ½ M₃ ou NR₄R₅R₆R₇, de preferência H, ½ M₂ ou NR₄R₅R₆R₇, especialmente H,

10 M₂ é um metal alcalino-terroso ou um metal de transição no estado de oxidação II ou um oxo-metal no estado de oxidação IV,

M₃ é Al(III), um metal de transição no estado de oxidação III ou um oxo-metal no estado de oxidação V,

R₁ é H, C₁-C₆alquila, OC₁-C₆alquila, NHCOC₁-C₆alquila, fenila, F, I, Cl, ou Br, flúor em alquila ou cloro em fenila,

15 R₂ é H ou, independentemente de R₁, C₁-C₆alquila, OC₁-C₆alquila, NHCOC₁-C₆alquila, fenila, F, I, Cl, ou Br, flúor em alquila ou cloro em fenila,

R₃ é H e C₁-C₆alquila, especialmente H, e

20 cada um de R₄, R₅, R₆ e R₇ é, independentemente do outro, H ou fenila, benzila ou alquila C₁-C₆, que são não-substituídos ou podem ser substituídos por hidróxi ou por halogênio e no caso de alquila C₃-C₆ é não-interrompido ou interrompido por O,

é incorporado ao material de elevado peso molecular antes ou durante a modelagem.

25 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que:

M₂ é Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr, TiO, Zn ou ZrO, ou

M₃ é Al, Ce, Co, Cr, Fe ou VO.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracteriza-

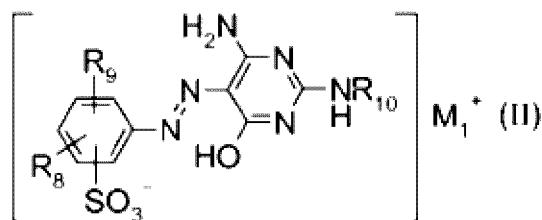
do pelo fato de que:

R₁ é OCH₃, terc-C₄H₉, CH₃, NHCOCH₃, C₆H₅, F, I, Cl, Br, CO₂C₂H₅ ou CF₃, e

R₂ é H ou, independentemente de R₁, OCH₃, terc-C₄H₉, CH₃, 5 NHCOCH₃, C₆H₅, F, I, Cl, Br, CO₂C₂H₅ ou CF₃.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que, na fórmula (I), SO₃M está na posição orto à ponte azo.

5. Composto, caracterizado pelo fato de que apresenta a 10 fórmula (II):



ou um tautômero do mesmo,

na qual

M₁ é H, 1/2 M₂, 1/3 M₃ ou NR₄R₅R₆R₇, de preferência H, 1/2 M₂ ou 15 NR₄R₅R₆R₇, especialmente H,

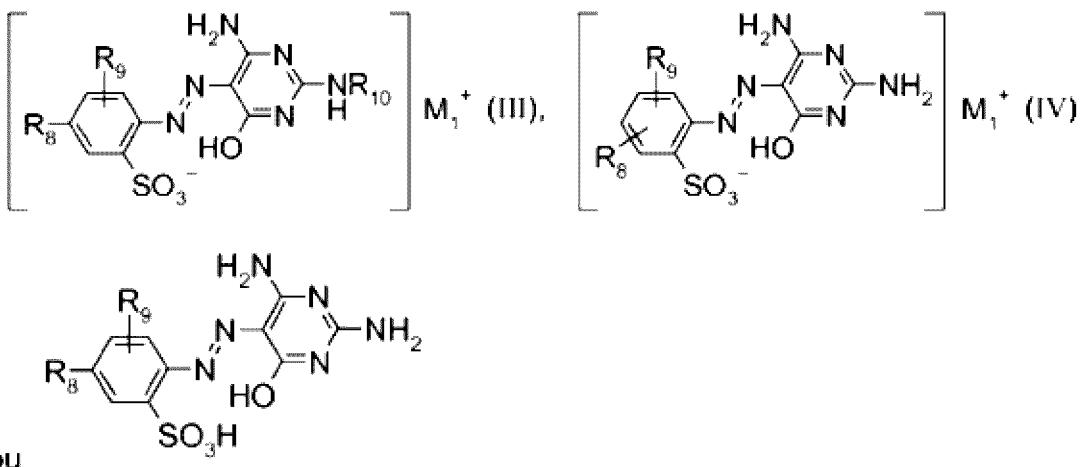
R₈ é OCH₃, terc-C₄H₉, CH₃, NHCOCH₃, C₆H₅, F, I, Cl, Br, CO₂C₂H₅ ou CF₃,

R₉ é H ou, independentemente de R₈, OCH₃, terc-C₄H₉, CH₃, NHCOCH₃, C₆H₅, F, I, Cl, Br, CO₂C₂H₅ ou CF₃,

20 R₁₀ é H ou C₁-C₆alquila, especialmente H, e

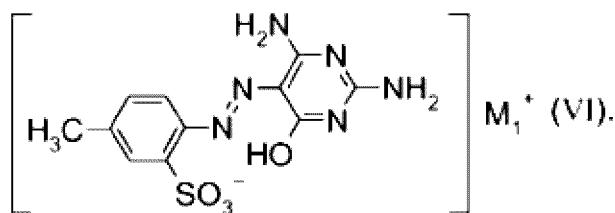
cada um de R₄, R₅, R₆ e R₇ é, independentemente dos outros, H ou fenila, benzila ou alquila C₁-C₆, que são não-substituídos ou podem ser substituídos por hidróxi ou por halogênio e no caso de alquila C₃-C₆ é não-interrompido ou interrompido por O.

25 6. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula (III), (IV) ou (V),

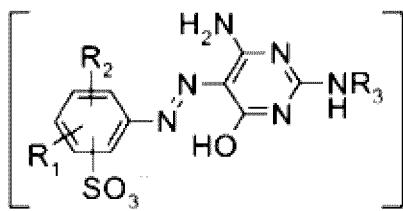


ou um tautômero do mesmo.

7. Composto, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado
5 pelo fato de que apresenta a fórmula (VI)



8. Mistura ou solução sólida, caracterizada pelo fato de que
compreende um composto, como definido na reivindicação 5, e um composto
da fórmula



10

na qual

M_4^+ é Na^+ , Li^+ ou K^+ , e

R_1 , R_2 e R_3 são como definidos na reivindicação 1.

9. Material de elevado peso molecular colorido em massa, carac-
15 terizada pelo fato de que compreende de 0,01 a 70% em peso, com base no material de elevado peso molecular colorido total, de um composto da fórmu-
la (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI), como definido em qualquer uma das reivindi-
cações 1 a 7, ou de uma mistura ou uma solução sólida, como definida na reivindicação 8, que está presente na forma de partículas sólidas distribuídas

no material de elevado peso molecular ou que, na forma dissolvida, penetra homogeneamente no material de elevado peso molecular, sendo que o material de elevado peso molecular é selecionado do grupo consistindo em resina natural, óleo de secagem, borracha, caseína, substância natural modificada, policarbonato, poliéster, poliolefinas, produtos de polimerização de cloreto de vinila, acetato de vinila, estireno, acrilonitrila ou ácido acrílico e/ou ésteres de ácido metacrílico ou butadieno, poliestireno ou metacrilato de polimetila e aida produtos de copolimerização dos referidos monômeros, resinas de poliadição e resinas de policondensação.

10 10. Material de elevado peso molecular colorido em massa, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que o material de elevado peso molecular é uma poliolefina.

15 11. Uso de um composto da fórmula (I), (II), (III), (IV), (V) ou (VI), como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, ou de uma mistura ou uma solução sólida, como definida na reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que é na coloração em massa de um material de elevado peso molecular, o qual é selecionado do grupo consistindo em resina natural, óleo de secagem, borracha, caseína, substância natural modificada, policarbonato, poliéster, poliolefinas, produtos de polimerização de cloreto de vinila, acetato de vinila, estireno, acrilonitrila ou ácido acrílico e/ou ésteres de ácido metacrílico ou butadieno, poliestireno ou metacrilato de polimetila e aida produtos de copolimerização dos referidos monômeros, resinas de poliadição e resinas de policondensação.