



226428

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LACAS DE COLOR", a favor de J. R. GEIGY A.G., de nacionalidad suiza, domiciliada en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a colorantes de pigmento, que se distinguen por notable solidez a la luz y reducida aptitud migratoria en aglutinantes orgánicos o bien materias artificiales. Se refiere, asimismo, a procedimientos para la preparación de los nuevos colorantes de pigmento, además a procedimientos para la preparación de materias naturales y artificiales de alto peso molecular, teñidas de modo sólido a la luz, en forma de lacas y de masas plásticas, con empleo de las nuevas lacas de color, así como, a título de producto industrial, al material teñido sólidamente a la luz con su ayuda.
- 5.
- 10.

226428



- Se ha encontrado que se obtiene lacas de color notablemente sólidas a la luz y que prácticamente no presentan migración, si se copula un ácido aminobencensulfónico diazotado que contiene a lo menos dos grupos de poder hidrodisolvente, de disociación ácida, según métodos en sí conocidos con una arilamida de ácido o-oxiarilcarboxílico que copula en posición orto con respecto al grupo hidroxilo, y si se convierte en laca el monoazocolorante obtenido, según métodos en sí conocidos con compuestos de metales polivalentes.
- 5.
10. Los ácidos aminobencensulfónicos utilizados según la invención pueden contener como ulteriores grupos de poder hidrodisolvente de disociación ácida, grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, y además, ulteriores substituyentes usuales en azocolorantes, por ejemplo halógeno, grupos alkilo o grupos alcoxi. Al efecto, resulta particularmente ventajoso el empleo de tales ácidos aminobencensulfónicos como diazocomponentes que contienen un grupo carboxílo o, preferentemente, un grupo de ácido sulfónico en posición vecina con respecto al grupo amino.
- 15.
20. La diazotación se lleva a cabo del modo usual en medio ácido mineral, en frío según el método directo o indirecto con nitrito sódico.
- Entre las arilamidas de ácido o-oxiarilcarboxílico que copulan en posición orto con respecto al grupo hidroxilo, utilizadas según la invención como componente de copulación, entran en consideración preferentemente las arilidas de ácido 2,3-oxinaftoico que se derivan de aminas primarias de la serie de los bencenos y de las naftalinas. Pueden contener en el radical arilamido aun ulteriores substituyentes usuales en azocolorantes, por ejemplo halógeno, grupos alkilo y grupos
- 25.
- 30.

226428



- alcoxi. Como componentes de copulación pueden utilizarse eventualmente, también arilamidas de ácido 2-oxicarbazol-3-carboxílico, o arilamidas de ácido 3-oxicarbazol-2-carboxílico, además 3-oxidifenilen-oxido-2-carboxilarilamidas. La
5. copulación se lleva a cabo en medio alcalino, o con fina dispersión del azocomponente, también en suspensión ligeramente ácida, en presencia de sales de metales alcalinas de ácidos grasos inferiores que neutralizan el ácido mineral. Después de terminada la copulación, el colorante, o es aislado y disuelto en agua fresca, o la solución de copulación es neutralizada, eventualmente calentada y entonces la solución de colorante es mezclada homogéneamente con sales solubles de metales polivalentes, preferentemente con soluciones acuosas de metales alcalinotérreos o térreos, eventualmente asimismo con
10. soluciones de sales manganosas. El precipitado de la laca de color se efectúa convenientemente a temperaturas de 80-100°C. Como agente de precipitación pueden utilizarse por ejemplo soluciones acuosas de cloruro cálcico, de cloruro o nitrato de estroncio, de cloruro de bario, de sulfato de aluminio, de
15. cloruro manganoso, o de sulfato manganoso. El agente de precipitación es empleado en tal cantidad que a cada molécula de colorante corresponde a lo menos un átomo de metal polivalente, si bien se utiliza preferentemente el agente de precipitación en exceso.
- 20.
25. Para la producción de lacas de color de textura blanda, las más de las veces es ventajoso que la conversión en laca de los monoazocolorantes sea llevada a cabo con sales de metales alcalinotérreos o térreos en presencia de dispersantes de actividad superficial y/o de otras materias protectoras que al secar impiden la formación de un grano duro.
- 30.

226428



- Al efecto resultan adecuadas, por ejemplo, soluciones de jabones alcalinos de ácidos grasos superiores, jabón de colofonia, o bien emulsiones de grasas, ceras, parafinas, aceites grasos, o plastificantes, usuales en la industria de lacas y de materias artificiales, que son preparadas con ayuda de jabón u otros emulgentes. La conversión en laca, eventualmente puede llevarse a cabo también en presencia de substratos, por ejemplo en presencia de hidróxido de aluminio, sulfato de bario, o dióxido de titanio.
- 5.
10. Las lacas de color precipitadas entonces, o son aisladas, secadas y transformadas por molienda en una forma de uso productiva, o ulteriormente elaboradas como masas húmedas, por ejemplo dispersadas según el procedimiento flushing en aglutinantes o bien plastificantes orgánicos.
15. Con los nuevos colorantes se obtiene, con arreglo al método antes esbozado, lacas de color de un rojo vivo que se distinguen por notable solidez a la luz y resistencia al calor. Gracias a estas propiedades son muy apropiadas para la tintura de pigmentación de materias naturales y artificiales de peso molecular más elevado, por ejemplo en la forma de lacas o masas plásticas y, particularmente, para el teñido de las así llamadas lacas al fuego. En estas materias son particularmente valiosas debido a su muy reducida tendencia migratoria.
- 20.
25. Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración más detenida del objeto de la invención, sin limitarlo. En ellos, si no se observa otra cosa, las partes significan partes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Donde se indica expresamente partes en volumen, éstas están en la misma proporción con respecto a las partes en
- 30.

226428



peso como el litro con respecto al kilogramo.

E J E M P L O 1.

5. 25.3 partes de ácido anilín-2,5-disulfónico en forma de la sal monosódica son disueltas en 480 partes de agua, enfriadas a 0-3° y diazotadas después de la adición de 15 partes en volumen de ácido clorhídrico 10n, con 20.7 partes de solución de nitrito sódico al 33.3%.

10. Aparte se disuelve 32.3 partes de ácido beta-oxinaftoico-1-naftilamida con ayuda de 66.5 partes de lejía de sosa al 30% y 7 partes de aceite para rojo turco en 1800 partes de agua a 90-95°. Después de la adición de algo de carbón decolorante se filtra, y el filtrado es ajustado a 3000 partes en volumen y a 18-20°.

15. A la solución diazoica se adiciona una solución fría de 27 partes de ácido acético al 80% en 150 partes de agua, y se vierte de golpe la mezcla, inmediatamente después, bajo agitación, en la solución del componente de copulación. Después de terminada la copulación se neutraliza al tornasol mediante solución de sosa y se convierte en laca del modo siguiente:

20.

25. Se adiciona 200 partes de una emulsión de aceite de linaza al 2%, añadiendo a gotas dentro de 1/4 de hora 24 partes de cloruro cálcico, disueltas en 160 partes de agua. Seguidamente se calienta a 75-80°, se mantiene durante una hora a esta temperatura y se deja enfriar durante la noche. Se filtra, se lava el precipitado, y se lo seca a 70°.

30. La laca de color rojo es apropiada, por ejemplo para teñir cloruro de polivinilo en masa, en la cual se distingue por un hermoso matiz, elevada solidez a la luz y estabilidad a calor y migración. También con reducida pigmentación, la

226428



solidez a la luz es aún sorprendentemente buena.

E J E M P L O 2.

5. Se prepara una solución diazoica como en el ejemplo 1. Aparte se disuelve 36.9 partes de beta-oxinaftoico-2,4-dimetoxi-5-cloranilida con ayuda de 250 partes en volumen de lejía de sosa 2n, y 7 partes de aceite para rojo turco en 1600 partes de agua a 90-95°. Después de la adición de carbón decolorante se filtra y el filtrado es ajustado a 3000 partes en volumen y a 38-40°.
10. A la solución diazoica se adiciona 180 partes en volumen de ácido acético 2n, se vierte de golpe la mezcla bajo agitación en solución de naftolato y se neutraliza al tornasol después de terminada la copulación con solución de sosa. Seguidamente se calienta a 85-90°, se adiciona una
15. solución de 40 partes de jabón de colofonia en 1600 partes de agua a 85° y se convierte en laca dentro de 1/4 de hora por adición a gotas de 60 partes de cloruro de bario disueltas en 250 partes de agua. Al cabo de ulteriores 2 horas se deja enfriar, se agita durante la noche, se filtra, se lava el precipitado y se lo seca a 60°.
20. La laca de color da matices rojos que tiran algo a azul, es de propiedades similares a las descritas en el ejemplo 1.

E J E M P L O 3.

25. Se prepara una solución diazoica según las indicaciones del ejemplo 1. Aparte se disuelve 32.1 partes de beta-oxinaftoico-2-metil-4-cloranilida con ayuda de 66.5 partes de lejía de sosa al 30% y 7 partes de aceite para rojo turco en 1800 partes de agua a 90-95°. Se gradúa a 2100 partes en volumen y a 36-38°, se adiciona aun 50 partes en volumen de solu-
- 30.

226428



5. ción de sosa 2n y, bajo agitación 20 partes de bicarbonato sódico, y se hace afluir la solución diazoica dentro de 1/2 hora. Cuando esté terminada la copulación, se neutraliza la solución al tornasol con ácido acético, se calienta a 85-90°, se añade una solución de 25 partes de jabón de colofonia en 1200 partes de agua a 85° y se hace afluir dentro de 1/4 de hora 42 partes de cloruro de bario, disueltas en 175 partes de agua. Después de un calentamiento ulterior durante dos horas a 85-90°, se deja enfriar durante la noche, se filtra, se lava algo posteriormente, y se seca a 60°.

10. La laca de color resulta apropiada, por ejemplo para la preparación de lacas al fuego transparentes, rojas, brillantes, a base de alquidorresinas de urea-formaldehido, y se distingue por muy buena solidez a la luz y a la aplicación de posteriores capas de laca.

15. E J E M P L O 4.

20. Se disuelve 25.3 partes de ácido anilin-2,4-disulfónico en forma de su sal disódica en 400 partes de agua, se adiciona 25 partes en volumen de ácido clorhídrico 10n y se diazota a 0-3° con 100 partes en volumen de solución normal de nitrito.

25. Aparte se disuelve 32.3 partes de 1-naftilamida de ácido beta-oxinaftoico con ayuda de 67 partes de lejía de sosa al 30% y 6.7 partes de aceite para rojo turco en 1800 partes de agua a 95°. Se filtra, se ajusta a 2000 partes en volumen y a 30-32°, y se añade de golpe bajo agitación 20 partes de bicarbonato sódico, disueltas en 200 partes de agua. Inmediatamente después se hace afluir dentro de 1/4 de hora la solución diazoica aclarada. Después de terminada la copulación, se neutraliza al tornasol con ácido clorhídrico 10n.
- 30.



226428

Después del calentamiento a 85-90° se adiciona una solución de 25 partes de jabón de colofonia en 1200 partes de agua a 80° y se precipita dentro de 1/4 de hora con 42 partes de cloruro de bario, disueltas en 175 partes de agua. Se calienta aún durante una hora a 85-90°, se deja enfriar durante la noche, se filtra, se lava algo y se seca a 60°.

5.

Con este producto de precipitación se puede preparar lacas al fuego transparentes, rojas, brillantes, de buena solidez a la luz y a la aplicación ulterior de capas de laca.

E J E M P L O 5.

10.

Se disuelve 26.7 partes de ácido 1-metil-2-aminobenzen-4,6-disulfónico (como sal sódica) en 150 partes de agua, se adiciona 30 partes en volumen de ácido clorhídrico 10n y se diazota a 0-3° con 100 partes en volumen de solución normal de nitrito sódico.

15.

Además se disuelve 36.9 partes de beta-oxinaftoico-2,4-dimetoxi-5-cloranilida en 1800 partes de agua a 90-95° bajo adición de 66.5 partes de lejía de sosa al 30% y 7 partes de aceite para rojo turco. Después de la adición de algo de carbón decolorante se filtra y ajusta a 3000 partes en volumen y 18-20°.

20.

A la solución diazoica se adiciona aun 180 partes en volumen de ácido acético 2n a 5°, después de lo cual la mezcla es adicionada de golpe, bajo agitación, a la solución de naftolato.

25.

Después de la terminación de la coloración se neutraliza al tornasol con solución de sosa, se adiciona 200 partes de una emulsión al 2% de un aceite vegetal, seguidamente, dentro de 1/4 de hora, 54 partes de cloruro de bario disueltas en 220 partes de agua y se calienta durante una hora a 75-80°.

30.

220428



Después del enfriamiento durante la noche se filtra, se lava algo, y se seca.

El producto puede utilizarse para la preparación de lacas al fuego rojas de muy buena solidez a la luz y a la aplicación ulterior de capas de laca.

5.

E J E M P L O 6.

A base de 21.7 partes de ácido 2-amino-4-sulfobenzóico, se prepara de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1, una solución diazoica.

10.

Por otra parte se disuelve, de modo análogo al método descrito en el ejemplo 1, 36.9 partes de beta-oxinaftoico-2,4-dimetoxi-5-cloranilida, y se copula y convierte en laca del mismo modo indicado en él. Se obtiene una laca de color, roja, que en cloruro de polivinilo que contiene plastificante es bien sólida a la luz y que presenta una muy reducida tendencia a sangrar.

15.

E J E M P L O 7.

Acido 2-amino-5-sulfobenzóico diazotado, copulado con anilida de ácido beta-oxinaftoico, y convertido en laca según el método descrito en el ejemplo 1 con cloruro cálcico, da una laca de color que, en lacas al fuego transparentes, es de un brillante rojo anaranjado y muy sólida a luz y a la aplicación ulterior de capas de laca.

20.

E J E M P L O 8.

La laca de bario del colorante a base de ácido 2-amino-5-sulfobenzóico y beta-oxinaftoico-1'-naftilamida, preparada según las indicaciones del ejemplo 1, es de un rojo brillante muy sólido a la luz y a la aplicación de ulteriores capas de laca en lacas al fuego transparentes.

25.



220428

E J E M P L O 9.

Se disuelve 25.15 partes de ácido 2-cloro-5-amino-4-sulfobenzoico en 200 partes de agua con ayuda simultánea de 105 partes en volumen de solución de sosa 2n; seguidamente se adiciona 5. 100 partes en volumen de nitrito sódico normal, haciendo afluir, a 0-3°, dentro de una hora 280 partes en volumen de ácido clorhídrico normal bajo agitación, a cuyo efecto la temperatura es mantenida a 0-3°.

10. Aparte se disuelve 32.1 partes de beta-oxinaftoico-2-metil-4-cloroanilida bajo adición de 6 partes de aceite para rojo turco y 66.5 partes de lejía de sosa al 30% en 1800 partes de agua a 95°, se adiciona algo de carbón decolorante, se filtra, y se gradúa el filtrado a 2000 partes en volumen y a 0-3°. Después de la adición de 20 partes de bicarbonato sódico (como solución 15. saturada) se deja afluir dentro de 10 minutos la suspensión diazoica.

Una vez terminada la copulación, se neutraliza con ácido acético, se calienta a 85-90°, se adiciona 300 partes de una emulsión de aceite vegetal al 2%, luego dentro de 1/4 de hora una 20. solución de 24 partes de cloruro cálcico en 160 partes de agua y se calienta durante otras dos horas a 85-90°. Después de dejar enfriar durante la noche, se filtra, se lava algo, y se seca a 60°. La laca de color presenta, en lacas al fuego transparentes, un brillante matiz rojo y es sólida a la aplicación ulterior de 25. capas de laca y bien sólida a la luz.

La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con 30. los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



N O T A

226428

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 15 589 del 2 de Febrero de 1955.

5. 1. Procedimiento para la preparación de lacas de color, caracterizado porque se copula un ácido aminobencensulfónico diazotado que contiene a lo menos dos grupos de poder hidrodisolvente de disociación ácida, con una arilamida de ácido o-oxiarilcarboxílico que copula en posición orto con respecto al grupo hidroxilo, y porque se transforma el monoazocolorante obtenido, según métodos en sí conocidos, con compuestos de metales polivalentes en laca.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de una amida arílica del ácido 2,3-oxinaftoico como componente de copulación.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se copula un ácido o-aminobencensulfónico que contiene a lo menos dos grupos de poder hidrodisolvente de disociación ácida, como diazocomponente.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la transformación de los monoazocolorantes en lacas se efectúa por tratamiento de los mismos con sales hidrosolubles de los metales alcalinotérreos y térreos.
25. 5. Procedimiento para la preparación de lacas de color. Según se describe y reivindica en la presente memoria

226428



que consta de 12 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 1 de Febrero de 1956.

J. R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES  
P. P.

tr:jpt  
mp.