



278963

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOPIGMENTOS", a favor de la firma suiza J.R. GIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

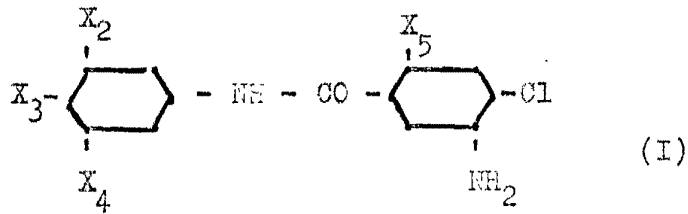
La presente invención se refiere a nuevos pigmentos azoicos, a un procedimiento para su preparación, a su uso para pigmentar materiales de cualquier tipo, y en calidad de producto industrial, al material así pigmentado.

5. Ahora se ha encontrado que se obtienen pigmentos azoicos sólidos a los disolventes, a las lacas, a la migración, a la luz y al calor, si se copula una amina diazoada que contiene 4 o 5 átomos de cloro enlazados aromáticamente, de la fórmula general I

278963



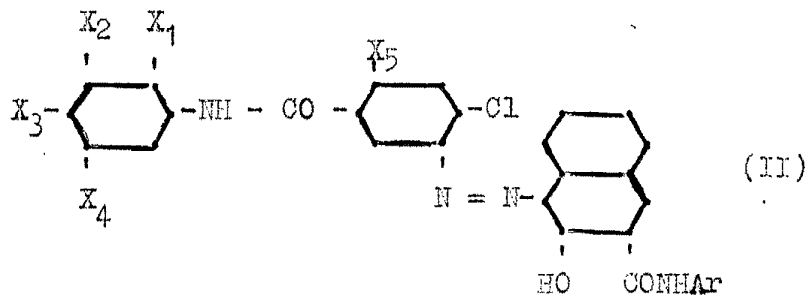
5.



10.

con una arilamida del ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico para llegar a un compuesto de la fórmula general II.

15.



20.

En las fórmulas I y II

X_1, X_2, X_3, X_4 y X_5 significan cada una, independientemente entre sí, hidrógeno o cloro;

25.

en la fórmula III

Ar representa un radical eventualmente sustituido de la serie del benceno o del naftaleno.

278963



Como substituyentes de Ar, en particular si pertenece a la serie del benceno, merecen mencionarse por ejemplo los grupos alkilo, como el grupo metilo, etilo, propilo o isopropilo, grupos aralkilo, por ejemplo el grupo bencilo, grupos arilo como el grupo fenilo o un grupo metilfenilo o clorofenilo, grupos alcoxi, como el grupo metoxi, etoxi o propoxi, el grupo fenoxi, halógenos, fluor, cloro o bromo, grupos de ésteres de ácido carboxílico, grupos de amida de ácido carboxílico o sulfónico eventualmente H-substituidos, el grupo CF_3 o el grupo nitro.

10.

Las aminas de la fórmula I de acuerdo con la invención, utilizables como componentes diazoicos, se obtienen mediante reacción de cloruro de 3-nitro-4-cloro-benzoilo o de cloruro de 5-nitro-4,6-diclorobenzoilo con las cloroanilinas correspondientes, de acuerdo con métodos ya por sí conocidos y a continuación de una reducción del grupo nitro al grupo amino.

15.

Los componentes diazoicos siguientes, dan pigmentos azoicos especialmente valiosos de acuerdo con la invención:

20.

2',3',4'-tricloroanilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
2',4',5'-tricloroanilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
3',4',5'-tricloroanilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
2',4'-dicloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico,
2',5'-dicloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico,

25.

2',3',4'-tricloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico,
2',4',5'-tricloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico.

Las amidas de acuerdo con la invención utilizadas como componentes de copulación del ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico y una amina aromática se describen parcialmente

30.

278963



en la literatura; se preparan de un modo conocido por ejemplo mediante reacción de ácido 2-hidroximetilalan-3-carboxílico con las aminas aromáticas desecadas en presencia de cloruro fosforoso, como agente de condensación.

5. La copulación se efectúa en general en una solución acuosa, preferentemente ácida, eventualmente en presencia de disolventes inorgánicos orgánicos que pueden mezclarse con agua, por ejemplo en presencia de alcoholes inferiores, como metanol, o etanol o en presencia de cetonas inferiores, como acetona.

10. Los nuevos pigmentos azoicos se precipitan directamente después de la copulación de la mezcla de reacción. Pueden aislarse de la manera acostumbrada. Para la mayor parte de fines pueden utilizarse ya como productos crudos, pero si se desea pueden ser refinados por un tratamiento posterior. Así pueden mejorarse por ejemplo su tono de color, su solidez de color, sus resistencias a los disolventes, a la migración y a las lacas mediante calentamiento en disolventes inertes orgánicos y eventualmente pueden mejorarse también la resistencia a la luz, por ejemplo en hidrocarburos aromáticos eventualmente halogenados y/o nitrados o en ciertas bases orgánicas de nitrógeno, como dimetilaminilina o piridina.

15. Además si es preciso pueden obtenerse una textura más suave de estos pigmentos mediante trituración. Se trituran solos o en presencia de auxiliares de trituración, por ejemplo en presencia de sales orgánicas o inorgánicas que pueden eliminarse de nuevo por disolventes y eventualmente en presencia de agentes auxiliares adicionales de trituración, como disolventes orgánicos.

20. Para esto pueden emplearse a temperatura ambiente, disolventes orgánicos sólidos o líquidos. Por ejemplo se tri-

25.

30.

278963



- turan pigmentos aislados y secados de la mezcla de reacción, con cloruro de calcio deshidratado o con sulfato sódico o cloruro sódico en presencia de hidrocarburos alifáticos o aromáticos eventualmente clorados y/o nitrados, como ciclohexano,
5. benceno, toluol, naftaleno, mono-, di- o triclorobenceno, tetracloroetano o nitrobenceno, cetonas alifáticas inferiores, como por ejemplo acetona, o monoalcoholes alifáticos inferiores, por ejemplo metanol, etanol o metoxietanol o etoxietanol.
- En algunos de los pigmentos se pueden refinar asimismo mediante trituración con disolventes orgánicos, sin adición de sales. Después de la trituración se eliminan los medios auxiliares, sales inorgánicas, por ejemplo se disuelven con agua, y los medios auxiliares orgánicos se eliminan eventualmente mediante extracción, por destilación o con vapor de agua.
- 10.
15. Los pigmentos azoicos de acuerdo con la invención son adecuados para diversos usos; por ejemplo en colores de imprenta para la industria gráfica, en colores de pintura sobre bases de aceite, como colores de aceite de linaza, o sobre bases acuosas, como colores de dispersión, en barnices de diferentes clases, como por ejemplo en nitrolacas o barnices al fuego. Además pueden utilizarse para la coloración de hilados de viscosa o acetato de celulosa, para pigmentar materias plásticas, como polietileno, poliestirol, cloruro de polivinilo, de los cuales el último puede asimismo contener plastificantes, de éteres celulósicos, de resinas endurecibles o para pigmentar el caucho, así como para la coloración de la masa de papel, para dar capas a los textiles y al cuero artificial. para el estampado por pigmento o para el aprestado de textiles.
- 20.
- 25.
30. Otros detalles se desprenden de los ejemplos siguientes. En los que, mientras no se indique lo contrario, las

278963



partes significan partes en peso. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso están con respecto a las partes en volumen, como el gramo con el centímetro cúbico.

EJEMPLO 1.

5.

3,5 partes de 2',3',4'-tricloroanilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico (punto de fusión 205-206°) en 100 partes de ácido sulfúrico concentrado se agitan una hora a 18° con 5,1 partes en volumen de una mezcla de ácido sul-

10.

fúrico y ácido hiponitrosulfúrico correspondiente a unas 27 partes de NO_4 , luego se vierte esta mezcla sobre 1000 partes de agua helada y se aclara mediante filtración. A con-

15.

tinuación se trata gota a gota bajo fuerte agitación con una solución de 2,75 partes de anilida del ácido 2-hidroxinaftalen-3-carboxílico, 120 partes de agua y 12,5 partes en volumen de lejía de sosa 2-n, con lo cual se separa un precipitado rojo. Se calienta la mezcla a 50° hasta que no se comprueba más compuesto diazoico. Luego se filtra el colorante

20.

azoico rojo precipitado, se lava y se seca a 60°. Se obtiene un pigmento rojo que se caracteriza por su bello tono de color, su buena resistencia a las lacas en barnices al fuego, su buena solidez a la migración en cloruro de polivinilo y su muy buena resistencia a la luz, y en caso deseado puede todavía mejorarse mediante calentamiento en toluol o dimetil-

25.

anilina, filtración, lavado con alcohol y secado. Este pigmento rojo puede también utilizarse en artes gráficas o en colorantes para el estamado textil.

EJEMPLO 2.

30.

Se prepara una solución diazoica según el ejemplo 1 y se instila gota a gota bajo fuerte agitación la solución de



278963

3,24 partes de 2'-metil-4'-cloroanilida del ácido 2-hidroxinaftalen-3-carboxílico en 120 partes de agua y 25 partes en volumen de lejía de sosa 2-n. Mediante calentamiento a 50°, se realiza la copulación hasta el final y el colorante se filtra, se lava y se seca a 60°. Se obtiene un pigmento rojo igual que según el ejemplo 1, con muy buena resistencia a los disolventes, a los barnices, a la migración, al calor y a la luz.

Mediante calentamiento del pigmento, por ejemplo un toluol, nitrobenzeno, diclorobenceno o dimetilsulfina, filtrado, lavado con alcohol y secado, puede todavía mejorarse la resistencia a los barnices y a la migración.

Pigmentos igualmente valiosos se obtienen bajo la utilización de dosis equivalentes de 2'-metilanilida, 4'-metilanilida, 2'-metoxianilida, 4'-metoxianilida, 2'-metoxi-5'-cloroanilida, 2'-metil-4'-metoxianilida, 2'-etoxianilida, 2', 4'-dimetoxi-5'-cloroanilida, 2',5'-dimetoxi-4'-cloroanilida, 1'-naftilamida o 2'-naftilamida del ácido 2'-hidroxinaftalen-3-carboxílico como componentes de copulación en la misma forma de proceder.

EJEMPLO 3.

3,5 partes de 2',4',5'-dicloroanilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico (punto de fusión 190°) en 50 partes de ácido sulfúrico concentrado se agitan durante una hora a 10° con 5,1 partes en volumen de mezcla de ácido sulfúrico y ácido hiponitrosulfúrico correspondiente a 1,27 partes de HNO_2 , y la solución se vierte sobre 1000 partes de agua helada.

Esta mezcla diazoica, se trata en forma de gotas en el término de diez minutos y buena agitación con una solución caliente a 60° de 2,7 partes de anilida del ácido



278963

2-hidroxinaftalen-3-carboxílico en 100 partes de agua y 25 partes en volumen de lejía de sosa 2-n, se calienta la totalidad a 50°. Después de terminar la copulación se elabora la mezcla de reacción como en el ejemplo 1, con lo cual se obtiene un pigmento rojo de buena resistencia a los barnices, a la migración y a la luz. Este pigmento todavía puede mejorarse mediante calentamiento en disolventes orgánicos.

5.

10.

15.

Asimismo se obtienen pigmentos valiosos si se utiliza como componentes de copulación en lugar de anilida del ácido 2-hidroxinaftalen-3-carboxílico, dosis equimoleculares de 2'-metilanilida, 4'-metilanilida, 2',4'-dimetilanilida, 2'-metil-4'-cloroanilida, 2'-metoxianilida, 4'-metoxianilida, 2'-metoxi-5'-cloroanilida, 2'-metil-4'-metoxianilida, 2'-etoxianilida, 1'-naftilanida o 2'-naftilanida del ácido 2-hidroxinaftalen-3-carboxílico.

EJEMPLO 4.

20.

25.

30.

3,5 partes de 2',5'-dicloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico (punto de fusión 206°) en 50 partes de ácido sulfúrico concentrado, se agitan a 10° con 5,1 partes en volumen de la mezcla de ácido sulfúrico y ácido hiponitrosulfúrico, conteniendo 1,27 partes de ESO_4NO . Luego se vierte esta mezcla sobre 500 partes de agua helada y se trata en forma de gotas con una solución caliente a 60° de 2,75 partes de anilida del ácido 2-hidroxinaftalen-3-carboxílico en 120 partes de agua y 12,5 partes en volumen de lejía de sosa 2-n y la totalidad se calienta de 50 a 55°. Después de finalizar la copulación se elabora la mezcla de reacción como se describe en el ejemplo 1. Se obtiene así un pigmento rojo muy bonito de buena resistencia a los barnices, a la migración y a la luz.

278963



Un producto similarmente bueno se obtiene mediante copulación de 3,5 partes de 2',4'-dicloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico (punto de fusión 200-210°) con 3,24 partes de 2'-metil-4'-cloroanilida del ácido 2-hidroxinaftalen-3-carboxílico bajo utilización de 25 partes en volumen de lejía de sosa.

5.

E J E M P L O 5.

Se diazoan 3,845 partes de 2',3',4'-tricloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico (punto de fusión 239-240) en 50 partes de ácido sulfúrico concentrado bajo agitación a 18° con 5,1 partes en volumen de una mezcla de ácido sulfúrico y ácido hiponitrosulfúrico, conteniendo 1,27 partes de HSC_4FC . Luego se vierte la mezcla de reacción sobre 500 partes de agua helada y se añade a esta mezcla 200 partes en volumen de dimetilformamida, por lo que el compuesto diazoico queda en solución. Esta solución se limpia luego mediante filtración, se trata gota a gota con una solución caliente a 60° de 3,24 partes de 2'-metil-4'-cloroanilida del ácido 2-hidroxinaftalen-3-carboxílico en 120 partes de agua y 25 partes en volumen de lejía de sosa 2-n y la totalidad se agita a 50°. Después de finalizar la copulación se elabora la mezcla de reacción como se indica en el ejemplo 1. Se obtiene así un pigmento rojo de muy buena resistencia a los barnices y a la luz.

10.

15.

20.

25.

E J E M P L O 6.

3,845 partes de 2',4',5'-dicloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico (punto de fusión 256-258°) en 50 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado, se agitan a 18°, durante 1 hora con 5 partes en volumen de mezcla de ácido sulfúrico y ácido hiponitrosulfúrico, conteniendo

30.

278963



- 1,27 partes de HSC_4HO . Esta mezcla se vierte luego sobre 2000 partes de agua helada, la temperatura alcanza 15° y se trata en forma de gotas y bajo buena agitación con una solución caliente a 60° de 3,24 partes de 2'-metil-4'-clo-roanilida del ácido 2-hidroxinaftalen-3-carboxílico en 120 partes de agua y 25 partes en volumen de lejía de sosa 2-n. Se calienta la mezcla entre 50 y 55° , hasta que finaliza la copulación, se filtra y se elabora como se describe en el ejemplo 1. Se obtiene así un pigmento rojo de muy buena resistencia a los barnices, al calor y a la luz.
- 10.

278963

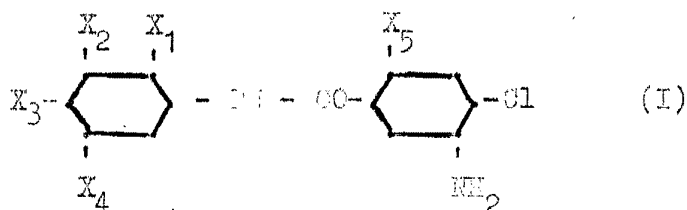


H C P A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 7927/61 del 6 de Julio de 1961.

5. 1. Procedimiento para la preparación de azopigmentos, caracterizado por el hecho de que se copula una amina disocada que contiene 4 o 5 átomos de cloro enlazados aromáticamente, de la fórmula general I

10.



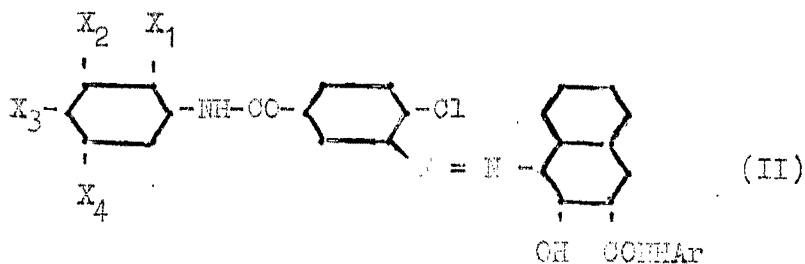
15.

en la que

X₁, X₂, X₃, X₄ y X₅ significan cada una, independientemente entre sí, hidrógeno o cloro,

20.

con una arilamida del ácido 2-hidroxinaftalen-3-carboxílico, para formar un compuesto de la fórmula general II



30.



en la que,

278963

Ar, significa un radical eventualmente substituído de la serie del benceno o del naftaleno, y X_1 , X_2 , X_3 , X_4 y X_5 tienen la significación indicada en la fórmula I.

5.

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de 2',3',4'-tricloroanilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico, como componente diazoico.

10.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de 2',4',5'-tricloroanilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico, como componente diazoico.

15.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de 2',4'-dicloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico, como componente diazoico.

20.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de 2',5'-dicloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico, como componente diazoico.

25.

6. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de 2',3',4'-tricloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico, como componente diazoico.

= 13 =
278963



7. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de 2',4',5'-tricloroanilida del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico, como componente diazoico.

5. 8. Procedimiento para la preparación de azopigmentos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 13 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10. Madrid, a 5 de Julio de 1962

J.R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P P.