

CASE E. 1611/1670⁺

2 822 81



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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES MONOAZOICOS",
a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes monoazoicos, a un procedimiento para su preparación, a su empleo para pigmentar material orgánico de peso molecular elevado y, como producto industrial, al material pigmentado con estos colorantes.

5.

Se ha descubierto que se obtienen colorantes monoazoicos sólidos a la luz si se diazoa una nitranilina, carente de grupos acuosclubilizantes y que eventualmente está substituída aún por halógeno y grupos de alquilo inferior y/o alcoxi inferior, y se la copula con un componente

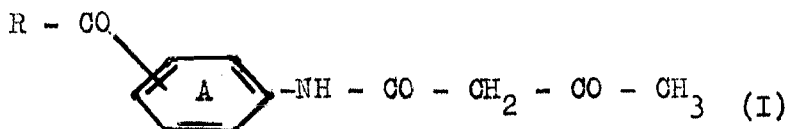
10.



de copulación de la fórmula I

282281

5.



10.

en la que R significa un radical de alquilo inferior o el radical fenilo y en la que el núcleo bencénico A puede estar substituído todavía por halógeno y grupos de alquilo inferior y/o de alcoxi inferior.

15.

En concepto de halógenos entran en consideración el flúor, el bromo y en particular el cloro; en concepto de grupos de alquilo inferior, los grupos metilo, etilo, propilo o butilo, principalmente los grupos metilo; y en concepto de grupos de alcoxi inferior, los grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, sobre todo los grupos metoxi.

20.

Si R significa un grupo de alquilo inferior, es por ejemplo el grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, butilo secundario, butilo terciario o amilo; de preferencia R representa el grupo metilo.

25.

Los compuestos de la fórmula I utilizables según este invento como componentes de copulación pueden prepararse por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo mediante nitración de las fenonas correspondientes, reducción consecutiva de los compuestos nitro a compuestos amino y reacción de estos últimos con dicetena. Ejemplos de tales componentes de copulación son:

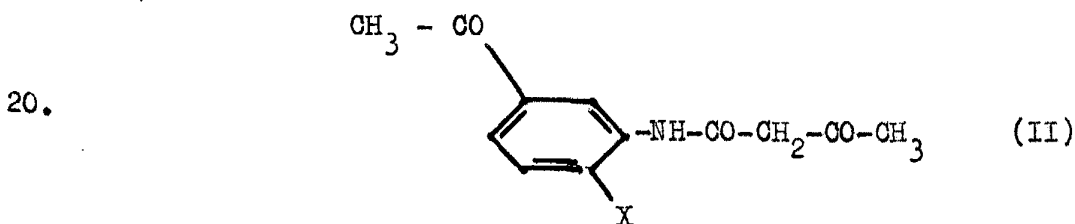
30.



2 822 81

- la 3-acetoacetilamino-4-cloro-acetofenona,
 - la 3-acetoacetilamino-4-metil-acetofenona,
 - la 3-acetoacetilamino-4-metoxi-acetofenona,
 - la 3-acetoacetilamino-4-cloro-benzofenona,
 - 5. - la 3-acetoacetilamino-4-metoxi-benzofenona,
 - la 3-acetoacetilamino-4-metoxi-6-cloro-benzofenona,
 - la 4-acetoacetilamino-acetofenona,
- además de
- la 3-acetoacetilamino-4-cloro-, la 3-acetoacetilamino-4-
 - 10. metil-, la 3-acetoacetilamino-4-metoxi- o la 4-acetoacetilamino-propiofenona, -n-butiropfenona, -isobutiropfenona, -valerofenona, -isovalerofenona o -caprofenona.

15. Se obtienen colorantes monoazoicos sumamente valiosos empleando un componente de copulación de la fórmula II



25. en la que X significa cloro, el grupo metilo o el grupo metoxi.

30. Como compuestos de nitrobenzeno di azonio utilizables según este invento entran en consideración, a título de ejemplo, los que se derivan de los siguientes compuestos nitroaminobencénicos:



2 822 81

- el 2- o 4-nitro-1-aminobenceno,
- el 4-cloro- o 4-bromo-2- o 3-nitro-1-aminobenceno,
- el 2-cloro-4-nitro-1-aminobenceno,
- el 2-nitro-4-metil-1-aminobenceno,
- 5. - el 4-nitro-2-metil-1-aminobenceno,
- el 2-nitro-4-metoxi- o -4-etoxi-1-aminobenceno o
- el 4-nitro-2-metoxi- o -2-etoxi-1-aminobenceno.

- La copulación de los compuestos de nitrobenzenodiazonio, utilizables según este invento, con los componentes de copulación de la fórmula I se efectúa como de ordinario, en solución o dispersión acuosas, de preferencia en medio de ácido acético o de ácido mineral, eventualmente a temperatura elevada. Para acelerar la copulación o influir en la forma de los pigmentos que se han de originar, pueden
- 10. añadirse a la mezcla de copulación materias auxiliares ya de sí conocidas, por ejemplo disolventes orgánicos miscibles con agua, como alcanoles inferiores (por ejemplo, metanol o etanol), cetonas alifáticas inferiores (por ejemplo, acetona), amidas de ácidos grasos inferiores (como la dimetilformamida) o ciertas bases de nitrógeno terciario
 - 15. (por ejemplo, la piridina), además de disolventes orgánicos no miscibles con agua, como los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno o tetrahidronaftalina, así como dispersantes no ionógenos, anionactivos o cationactivos,
 - 20. jabones de resina, coloides protectores, como la casina o la metilcelulosa, y asimismo aceites, plastificantes o substratos incoloros sólidos, como el sulfato de bario o hidrato de alúmina.
 - 25.

- Los nuevos colorantes monoazoicos se precipitan
- 30. inmediatamente después de la copulación. Se los aísla y



2 322 81

depura de manera ordinaria, por filtración y lavado. Siempre que se deseen polvos colorantes, se secan y muelen las tortas de prensa. Pero estos colorantes pueden elaborarse también ulteriormente en forma de pastas acuosas o convertirse en colores "flush" en medios orgánicos.

5. Por lo general presentan un tono amarillo puro, a veces tirando a verde, y son muy sólidos a la luz. Sumamente valiosos resultan los productos de copulación de 4-cloro-2-nitro- o -4-metil-2-nitro-1-aminobenceno diazoado con 3-acetoacetilamino-4-cloro-acetofenona, merced a su solidez muy buena a la luz, a su gran intensidad de colorido y al tono amarillo tirando a verde.

10. Los nuevos colorantes monoazoicos obtenibles según este invento, pueden emplearse para pigmentar material orgánico de peso molecular elevado. Por ejemplo, sirven de manera excelente para preparar colores de estampación y pinturas a base de aceite. Pero también se pueden emplear en colores de dispersión y colores al temple, en barnices, para teñir la pasta para papel, para el papel policromo, para el teñido de la viscosa durante la hilatura, para la estampación con pigmentos de géneros textiles y para la pigmentación de materias sintéticas, en particular de las endurecibles y carentes de plastificantes.

15. Otros detalles pueden verse en los ejemplos que siguen. En ellos, las partes significan, en tanto no se indique expresamente otra cosa, partes en peso. Las temperaturas se designan en grados centígrados. Las partes en peso se refieren a los volúmenes como el gramo al cm^3 .



282281

EJEMPLO 1.

17,25 partes de 4-cloro-2-nitro-1-amino-benceno finamente pulverizado se incorporan a 150 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n y se agita el conjunto durante 2 horas.

5. A continuación se añaden todavía 60 partes de hielo finamente picado y se diazoa el aminobenceno con 20,7 partes de solución de nitrito sódico al 33,3% a temperatura de 0-3°.

10. Se disuelven también 26,1 partes de 3-acetoacetilamino-4-cloro-acetofenona en 850 partes de agua con 75 volúmenes de lejía sódica 2-n. Se enfría la solución a 0-3° por adición de 200 partes de hielo y se precipita el componente de copulación en forma fina por instilación, agitando, de 80 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n. Luego se hace afluir
15. la solución de diazonio, fría y clarificada, a la suspensión del componente de copulación y se agita todavía durante unas 15 a 20 horas a temperatura de 0-5°, con lo cual desaparece el compuesto de diazonio hasta los últimos vestigios. El pigmento amarillo originado se separa por filtración, se lava con
20. agua, se absorbe bien y se seca a 45°. Este pigmento se distingue en los colores para estampación o pintura por su tono amarillo puro, tirando a verde, su gran intensidad de colorido y su excelente solidez a la luz, aparte de poseer buena resistencia a los aceites, al alcohol y al calor.

25. Si en lugar del 4-cloro-2-nitro-1-amino-benceno se emplea la cantidad equimolecular de 2-nitro-1-amino-benceno, se obtiene un pigmento amarillo puro, que tira al verde y posee propiedades semejantes.

30. Si se desea una capacidad de dispersión del pigmento sumamente buena, es ventajoso añadir, antes o después, de la copulación, un dispersante, como la sal sódica de un



282281

producto de condensación de ácido naftalinsulfónico con formaldehído.

EJEMPLO 2.

5. Se suspenden en 75 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n 7,6 partes de 2-nitro-4-metil-1-aminobenceno, se añaden 30 partes de hielo y a continuación se diazoa, a 0-5° con 50 volúmenes de solución 1-n de nitrito sódico.

10. En 425 partes de agua se disuelven con 37,5 volúmenes de lejía sódica 2-n 13,1 partes de 3-acetoacetilamino-4-cloro-acetofenona. Se mezcla la solución con 200 partes de hielo y seguidamente se precipita el componente de copulación por introducción, al mismo tiempo que se agita, de 40 volúmenes de ácido acético 2-n. Se añaden todavía a la suspensión, 15. a 5°, 50 volúmenes de solución 2-n de acetato sódico y se hace pasar la solución diazónica por un filtro clarificador, con agitación intensa, en 30 minutos. A continuación se aumenta la temperatura hasta 12-15°. Terminada la copulación, se separa el pigmento por filtración, se le lava y se le seca a 45°.

20. Presenta las mismas propiedades que el del ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

25. Se suspenden en 12 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n y 3,45 partes de 4-cloro-3-nitro-1-aminobenceno y, después de añadir 48 partes de hielo y agua, se diazoa con 20 volúmenes de solución 1-n de nitrito sódico. Se clarifica la solución filtrándola, se ajusta el filtrado a 500 volúmenes con agua helada y se añaden todavía, poco antes de la copulación, 60 volúmenes de solución 2-n de acetato sódico.

30. Por otra parte, se disuelven 5,25 partes de 3-acetoacetilamino-4-cloro-acetofenona en 50 volúmenes de dimetil-



282281

formamida y se hace pasar esta solución, en 5 minutos y agitando enérgicamente, a la solución diazoica preparada antes.

- El producto de la copulación se separa filtrándolo, se lava y se deja secar a temperatura ambiente, Constituye también un pigmento amarillo que tira al verde, de colorido intenso y de gran solidez a la luz.
- 5.

EJEMPLO 4.

- A partir de 3,04 partes de 2-nitro-4-metil-1-amino-benceno, 30 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n, 12 partes de hielo y 20 volúmenes de solución 1-n de nitrito sódico, se prepara una solución diazoica procediendo de la misma manera que se ha descrita en el ejemplo 2. Se filtra en frío esta solución y se la mezcla, poco antes de la copulación, con 30 volúmenes de solución 2-n de acetato sódico a 5°.
- 10.
- 15.

- En 60 volúmenes de dimetilformamida se disuelven 5,13 partes de 3-acetoacetilamino-4-metoxi-acetofenona y esta solución se hace afluir, a 5° y agitado enérgicamente con un agitador de turbina, a la solución diazoica preparada antes.
- Después de seguir agitando con un número de vueltas moderado, la reacción de copulación termina en breve tiempo a 5-10°. Se separa el pigmento por filtración, se le lava y se le seca. Constituye un amarillo vívido, de muy buena solidez a la luz.
- 20.

25.

EJEMPLO 5.

- 3,45 partes de 4-cloro-2-nitro-1-aminobenceno se suspenden en 60 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n y, después de añadir 100 partes de agua helada, se diazoan con 20 volúmenes de solución 1-n de nitrito sódico. La solución clarificada se mezcla a 10° con 60 volúmenes de
- 30.



282281

- solución 2-n de acetato sódico y después se hace afluir, con agitación enérgica, una solución de 4,80 partes de 3-acetoacetilamino-4-metil-acetofenona en 60 volúmenes de dimetilformamida. Se deja que la temperatura se remonte a 15°, con lo que se termina en breve tiempo la reacción de copulación. Se separa por filtración la mezcla reaccional, se lava el residuo y se le deja secar. Se obtiene así un pigmento amarillo que tira al verde, muy sólido a la luz.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 6.

- Después de añadirle 100 partes de agua helada, se diazoa con 20 volúmenes de solución 1-n de nitrito sódico una suspensión de 3,04 partes de 2-nitro-4-metil-1-aminobenceno en 30 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n. La solución diazoica a 5°, clarificada por filtración, se deposita y se copula en 30 minutos con una solución, también fría, de 6,55 partes de 3-acetoacetilamino-4-cloro-benzofenona en 250 partes de agua y 15 volúmenes de lejía sódica 2-n. Al cabo de unas 2 horas de agitación a 5°, se filtra la mezcla reaccional, se lava el residuo y se seca éste. Se obtiene así un pigmento amarillo que tira al verde, muy sólido a la luz.
- 15.
- 20.

25. EJEMPLO 7.

- 3,04 partes de 2-nitro-4-metil-1-aminobenceno, suspendidas con 60 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n, se diazoan, después de añadir 100 partes de agua helada, con 20 volúmenes de solución 1-n de nitrito sódico. Aparte se disuelven 7,12 partes de 3-acetoacetilamino-4-metoxi-6-cloro-benzofenona en 200 partes de agua, por medio de 40
- 30.

8 NOV.



282281

5. volúmenes de lejía sódica 2-n y 80 volúmenes de alcohol. Después de enfriar hasta 3°, se hace afluir la solución diazoica, en 20 minutos y agitando, al componente de copulación pasando por un filtro clarificador. Hacia el final de la copulación se añade todavía la solución 2-n de carbonato sódico necesaria para lograr un pH de 7,0. Luego se deja remontar la temperatura hasta 20°, se separa el pigmento por filtración, se le lava y se le seca. Es de color amarillo que tira al verde, y muy sólido a la luz.
- 10.

EJEMPLO 8.

15. A una solución diazoica preparada según el ejemplo 7 y clarificada, se añaden todavía 50 volúmenes de solución 2-n de acetato sódico y se hace afluir a 8-12°, agitando y en 20 minutos, una solución de 4,52 partes de 4-acetoacetilamino-acetofenona en 100 volúmenes de dimetilfirmamida. Terminada la copulación, se separa el pigmento por filtración, se le lava con agua y se le seca a temperatura ambiente. Es de color amarillo que tira al verde, de colorido intenso y muy sólido a la luz.
- 20.

EJEMPLO 9.

25. 3,36 partes de 4-nitro-2-metoxi-1-aminobenceno se suspenden en 30 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n y, después de añadir 100 partes de agua helada, se diazoa a 2-4° con 20 volúmenes de solución 1-n de nitrito sódico. A la solución diazoica clarificada por filtración se añaden seguidamente 100 partes de hielo, 30 volúmenes de solución 2-n de acetato sódico y luego, con agitación por medio de un agitador de turbina,
- 30.



282281

una solución de 5,23 partes de 3-acetoacetilamino-4-cloroacetofenona en 30 volúmenes de dimetilformamida. Una vez consumido el compuesto diazónico se aísla el pigmento, se le lava con agua y se le seca. Su matiz es un amarillo mediano; tiene buena solidez a la luz.

5.

Empleando 2-nitro-4-metoxi-1-aminobenceno en lugar del compuesto aminobencénico utilizado en el ejemplo anterior, se obtiene, procediendo en lo demás de la misma manera, un pigmento amarillo que tira al rojo, de colorido intenso y de muy buena solidez a la luz.

10.

EJEMPLO 10.

3,45 partes de 4-cloro-2-nitro-1-aminobenceno se suspenden en 60 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n y, después de añadir 100 partes de agua helada, se diazoan con 20 volúmenes de solución 1-n de nitrito sódico. La solución clarificada se mezcla a 10° con 60 volúmenes de solución 2-n de acetato sódico, y luego se hace afluir, con agitación intensa, una solución de 5,13 partes de 3-acetoacetilamino-4-metoxiacetofenona en 60 volúmenes de dimetilformamida. Se deja que la temperatura se remonte hasta 15°, con lo que la reacción de copulación se termina en breve tiempo. Se separa por filtración la mezcla reaccional, se lava el residuo y se le deja secar. Se obtiene así un pigmento amarillo de colorido intenso y muy sólido a la luz.

15.

20.

25.

EJEMPLO 11.

1,52 partes de 2-nitro-4-metil-1-aminobenceno se incorporan en forma de un polvo fino, agitando, a 30 volúmenes de ácido clorhídrico 2-n y, después de añadir 100 partes de agua helada, se diazoan con 10 volúmenes de solución 1-n

30.



28281

- de nitrito sódico. Se clarifica la solución por filtración, se añaden otras 200 partes de agua helada y 30 volúmenes de solución 2-n, de acetato sódico y se instila, agitando bien, una solución de 2,90 partes de 3-aceto acetilamino-4-cloro-
5. isobutirofenona en 50 volúmenes de dimetilformamida, después de lo cual se aumenta despacio la temperatura hasta el final de la copulación. Se separa por filtración el pigmento formado, se le lava y se le seca a 50°. Este pigmento puede elaborarse para formar, por ejemplo, una tinta de impresión para
10. artes gráficas, la cual da impresiones amarillas que tiran al verde, de muy buena solidez a la luz y de un colorido notablemente intenso.

- Si en lugar de 3-acetoacetilamino-4-cloro-isobutirofenona se emplean 2,69 partes de 3-aceto acetilamino-
15. 4-metil-butirofenona y en lo demás se diazoa y copula como se ha descrito antes, se obtienen un pigmento amarillo que tira al verde, dotado de propiedades semejantes.

EJEMPLO 12.

20. 23,5 partes del pigmento amarillo pulverizado obtenido según el ejemplo 1 se malaxan finamente, en una calandria de tres rodillos, con 75 partes de una mezcla de aceite de linaza crudo y aceite de linaza cocido y 1,5 partes
25. de naftenato de cobalto-plomo-manganeso, y se imprime con él por el procedimiento offset. La impresión se distingue por una gran transparencia y un hermoso brillo.

EJEMPLO 13.

30. 2 partes del pigmento amarillo del ejemplo 1 se muelen finamente con 2 partes de la sal sódica de un produc-



283281

to de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehido, 24 partes de agua y 2 partes de solución de amoníaco al 24%, en un molino de bolas, y a continuación se mezclan con una tinta acuosa de dispersión constituida por 25 partes de una dispersión al 54% de acetato de polivinilo, 30 partes de creta y 15 partes de dióxido de titanio (rutilo). El producto puede emplearse como pintura, la cual se distingue por excelente solidez a la luz.

= . =



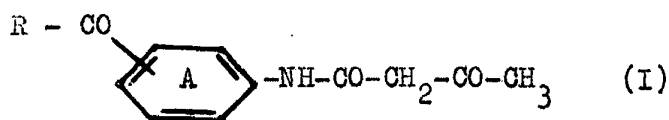
282281

N O T A

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 12.993/61 del 9 de noviembre de 1.961 y N° 3.690/62 del 20 de marzo de 1.962, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para preparar colorantes monoazoicos, caracterizado por el hecho de que se diazoa una nitranilina carente de grupos acuosolubilizantes y que eventualmente está substituída además por halógeno o grupos de alquilo inferior y/o alcoxi inferior, y se la copula con un componente de copulación de la fórmula general I

15.



20.

en la que

R significa un radical de alquilo inferior o el radical fenilo y en la que

el núcleo bencénico A

25.

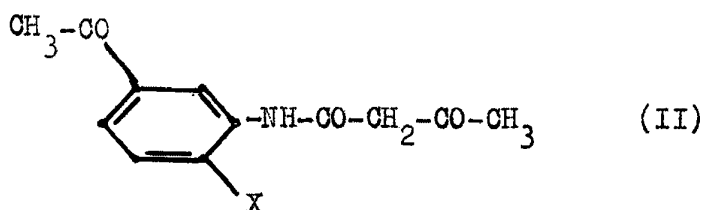
puede estar substituído además por halógeno o grupos de alquilo inferior y/o alcoxi inferior con ulterioridad.



282281

2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplea un componente de copulación de la fórmula II

5.



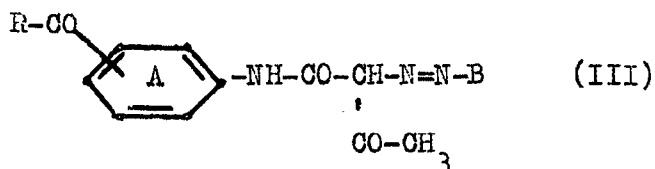
10.

en la que X significa cloro, el grupo metilo o el grupo metoxi.

15.

3. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que para pigmentar material orgánico de peso molecular elevado se emplean colorantes monoazoicos de la fórmula general III

20.



25.

en la que

30. B significa un radical nitrobenzénico, que puede estar substituído ulteriormente por halógeno, grupos de alquilo inferior y/o grupos de alcoxi inferior, y



2 8 2 2 8 1

- R significa un radical alquilo inferior o el radical fenilo,
y en la que el núcleo bencénico A
puede estar substituído todavía ulteriormente
por halógeno, grupos de alquilo inferior y/o
grupos de alcoxi inferior.
- 5.
4. Procedimiento para preparar colorantes monoazoicos.
10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
Madrid, a 8 de noviembre de 1.962.
J.R. GEIGY A.G.
p. a.
- 15.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

R. P.