



290889 16



donde

- $R_1$  y  $R_3$  significan radicales bencénicos,
- $R_2$  significa un radical naftalínico en el que los grupos azo, oxil y carboxiamido se hallan en posición 1,2,3,
- $R_4$  y  $R_5$  significan radicales arílicos y las
- $X$  significan grupos carboxiamídicos.

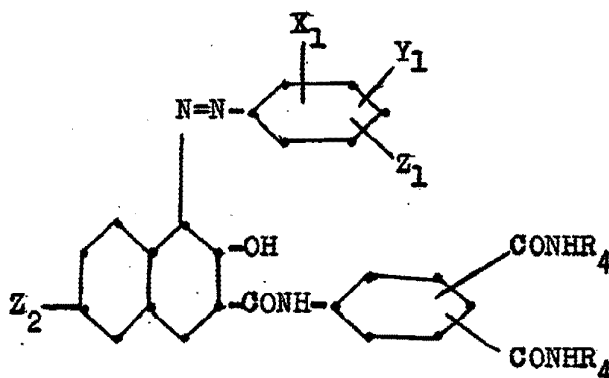
5.

Particular interés tienen los colorantes de la fórmula

10.

(2)

15.



donde

- $X_1$  significa un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo trifluorometilo, un grupo carbalcoxi o un grupo ciano,
- $Y_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo trifluorometilo o alquilo,
- $Z_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquilo y
- $Z_2$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, mientras los símbolos.
- $R_4$  significan radicales bencénicos.

20.

25.

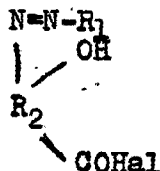
290889



Se llega a los nuevos colorantes si se condensa en la proporción molar 1:1 un haluro monocarboxílico carente de grupos ácidos acuosolubilizantes, de la fórmula

5.

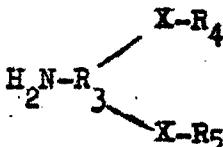
(3)



con una amina de la fórmula

10.

(4)



en cuyas fórmulas los radicales  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_5$  y  $\text{X}$  tienen el significado que ya se ha expuesto.

15.

Estos ácidos azocarboxílicos se obtienen si se copulan los compuestos diazoicos de una monoamina aromática carente de grupos ácidos acuosolubilizantes, y en particular de un aminobenceno, con un ácido 2-oxi-3-naftoico. En concepto de bases diazoicas cabe mencionar las aminas siguientes:

20.

- el 4-amino-3-nitrotrifluorometilbenceno,
- el 5-amino-2-nitrotrifluorometilbenceno,
- el 3-amino-4-nitrotrifluorometilbenceno,

290889

15 AGO



- el 4-cloro-2-nitro-1-aminobenceno,
- el 3-amino-trifluorometilbenceno,
- el éster metílico del ácido 5-cloro-2-amino-benzoico,

5.

- el éster metílico del ácido antranílico,
- el 2,4,5-tricloro-1-aminobenceno,
- el 2,5-dicloro-1-aminobenceno,
- el 2,4,6-tricloro-1-aminobenceno,
- el 4-metil-2-nitro-1-aminobenceno,

10.

- el 2-metil-5-nitro-1-aminobenceno,
- el 2-nitro-1-aminobenceno,
- el 3-nitro-1-aminobenceno,
- el 2,4-dinitro-1-aminobenceno,
- el 5-metil-2-metoxi-1-aminobenceno,

15.

- el 2,5-difluoro-1-aminobenceno,
- el 4-cloro-3-amino-trifluorometilbenceno,
- el 3,5-ditrifluorometil-1-aminobenceno,
- el 2-metil-5-cloro-1-aminobenceno,
- el 2-metoxi-5-nitro-1-aminobenceno,

20.

- el 2-nitro-4-metoxi-1-aminobenceno,
- el 2-metoxi-5-cloro-1-aminobenceno,
- el 4-nitro-2-ciano-1-aminobenceno y
- el 2,5-dimetil-4-cloro-1-aminobenceno.

25.

Los ácidos azodicarboxílicos obtenidos se tratan con agentes aptos para convertir los ácidos carboxílicos en sus haluros, por ejemplo en los cloruros o bromuros; así, en particular, con haluros de fósforo, como el pentabromuro fosfórico o el tricloruro o pentacloruro fosfórico, con oxihaluros fosfóricos y, de preferencia, con cloruro de tionilo.

30.



20000

16 AGO

El tratamiento con los agentes acidohalogenantes de esta índole se efectúa convenientemente en disolventes orgánicos indiferentes, como la dimetilformamida, los clorobencenos, como el mono- o el di-clorobenceno, el tolueno, el xileno o el nitrobenzeno, en el caso de los cinco últimos nombrados eventualmente con adición de dimetilformamida.

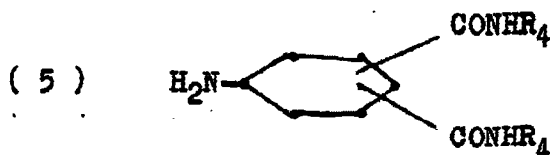
5.

Para preparar los haluros de ácido carboxílico es conveniente, por lo general, secar previamente los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o eximirlos del agua azeotrópicamente por ebullición en un disolvente orgánico. Este secado azeotrópico puede aplicarse, si se desea, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes acidohalogenantes.

10.

Los haluros carboxílicos de colorante azoico obtenidos se han de condensar en la proporción molar 1:1 con una amina de la fórmula (4), en particular con una dianilida de ácido aminobencendicarboxílico de la fórmula

15.



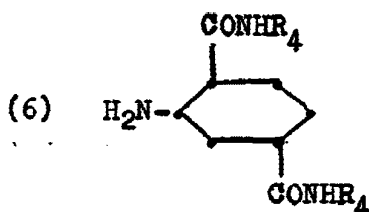
20.

donde los símbolos  $R_4$  significan radicales bencénicos. Particular interés tienen las dianilidas de ácido aminotereftálico de la fórmula

16 AG



200000

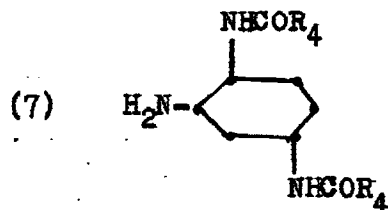


5. donde los símbolos  $R_4$  significan radicales bencénicos.

Como ejemplos de diarilidas de ácido aminobencendicarboxílico cabe mencionar:

- la dianilida del ácido aminotereftálico,
- la di-(p-cloroanilida) del ácido aminotereftálico,
- 10. - la bis-(2',5'-dicloroanilida) del ácido aminotereftálico,
- la di-(m-trifluorometilanilida) del ácido aminotereftálico,
- la di(alfa-naftilamida) del ácido aminotereftálico,
- la dianilida del ácido 1-amino-3,5-bencendicarboxílico,
- 15. - la di-(p-cloroanilida) del ácido 1-amino-3,5-bencendicarboxílico,
- la di-(p-metoxianilida) del ácido aminotereftálico.

20. En lugar de las diarilidas de ácido aminobencendicarboxílico pueden emplearse también, en concepto de aminas de la fórmula (4), diariltrialaminobencenos, en particular los de la fórmula



25.

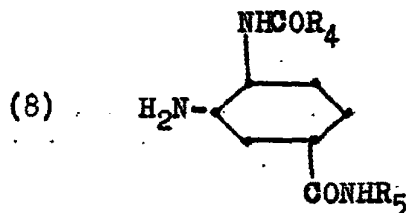
250339 16



donde los símbolos  $R_4$  significan radicales bencénicos; por ejemplo:

- el 1-amino-2,5-dibenzoilaminobenceno,
- el 1-amino-2,5-di-(p-clorobenzoilamino)-benceno.

5. Como otras monoaminas, cabe mencionar las de la fórmula



10.

donde los símbolos  $R_4$  y  $R_5$  significan radicales bencénicos.

La condensación entre los haluros carboxílicos de la clase mencionada al principio y las aminas se efectúa convenientemente en medio anhidro. Con esta condición, la condensación se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad, ya a temperaturas situadas dentro de la gama de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobenceno y análogos. Para acelerar la reacción es recomendable por lo general emplear un agente ligador de ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se obtienen con muy buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente separar de antemano los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede desistirse sin perjuicios de la separación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de

15.

20.

25.



la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.

- Los nuevos colorantes constituyen pigmentos valiosos que pueden emplearse para las más diversas aplicaciones pigmentarias, por ejemplo, en forma finamente dividida,
5. para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa, o superpoliamidas o respectivamente superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, así como para preparar barnices coloreados o formadores de barnices coloreados, soluciones y productos de acetilcelulosa, nitrocelulosa,
10. resinas naturales o artificiales, como las resinas de polimerización o las resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas. fenoplastos, poliolefinas como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno, el poliacrilonitrilo, la goma, la
15. caseína, sílicona y resinas de sílicona. Se los puede utilizar además ventajosamente en la preparación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas laminadas. Los nuevos colorantes se distinguen por muy buena solidez a la luz y a la migración. Hasta con los colorantes de este
20. invento que carecen de halógeno en el radical arilídico, se obtienen tinturas de excelente solidez a la luz. También merece destacarse que con los colorantes de este invento, mediante la adecuada elección de los componentes, se logran matices amarillos, lo que no es posible en cambio con los
25. colorantes arilidazoicos de ácido beta-oxinaftoico.

En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

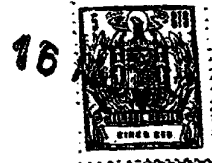


16

270889

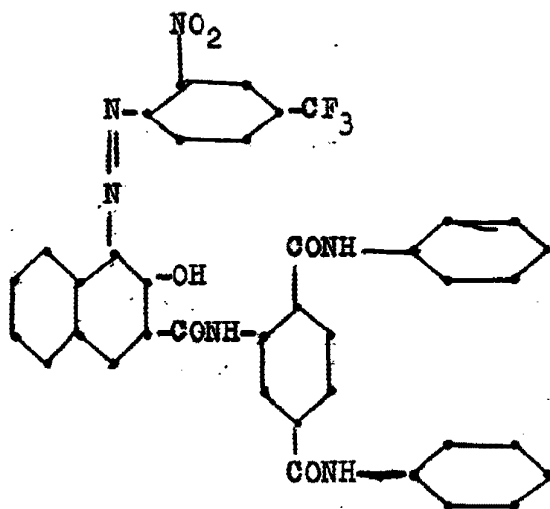
EJEMPLO 1

- 61 partes del colorante obtenido por copulación con ácido 2,3-oxinaftoico de 4-trifluorometil-2-nitro-1-aminobenceno diazoado en ácido acético glacial o con ácido nitrosilsulfúrico, se calientan a temperatura de 120 a 125° durante una hora, agitando, en mezcla con 600 partes de o-diclorobenceno, 2,5- partes de dimetilformamida y 25 partes de cloruro de tionilo. Después de enfriada la mezcla reaccional, se aísla por filtración el cloruro de ácido monocarboxílico de colorante, precipitado uniformemente de modo cristalino, se le lava con un poco de o-diclorobenceno frío y benceno y se le seca en vacío a temperatura de 50 a 60°.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 8,5 partes de este cloruro se depositan en frío, agitando, en 500 partes de o-diclorobenceno. A ello se agrega una solución caliente de 7 partes de difenilamida de ácido 2-aminotereftálico en 500 partes de o-diclorobenceno. Se agita esta mezcla durante 15 horas a temperatura de 140 a 145° y luego se separa por filtración a temperatura de 100 a 110° el pigmento constituido por agujetas uniformemente incurvadas, se le lava con o-diclorobenceno caliente, con benceno caliente, con metanol y con agua y se le seca en vacío a temperatura de 70 a 80°. El colorante de condensación, de la fórmula



299889

5.



10. constituye un pigmento amarilloanaranjado, que es difícilmente soluble hasta insoluble en los disolventes usuales y que tinte las láminas de cloruro de polivinilo con tonos amarillos rojizos, de excelente solidez a la luz y a la migración.

15. De manera correspondiente a como se ha descrito en este ejemplo 1 pueden hacerse reaccionar los ácidos monocarboxílicos de colorante azoico obtenibles a partir de los componentes diazoicos de la columna I y de los componentes de copulación de la columna II de la tabla que


20. sigue, pasando por los cloruros de ácido monocarboxílico de colorante, con 1 mol de las aminas trinucleares aromáticas indicadas en la columna III. La columna IV señala los matices de las láminas de cloruro de polivinilo preparadas con estos pigmentos.



220889

	I	II	III	IV
	1 4-trifluorometil-2-nitro-1-aminobenceno	ácido 2,3-oxinaftoico	bis-(2',5'-diclorofenilamida) del ácido 2-amino-tereftálico	amarillo rojizo
5.	2 "	"	bis-(4'-clorofenilamida) del ácido 2-aminotereftálico	"
10.	3 "	"	1,4-di-(4'-clorobenzoilamino)-2-aminobenceno	anaranjado
	4 "	"	difenilamida del ácido 5-aminoisoftálico	"
15.	5 "	"	bis-(4'-clorofenilamida) del ácido 5-aminoisoftálico	"
	6 "	"	bis-(3'-trifluorometilfenilamida) del ácido 2-aminotereftálico	amarillo anaranjado
20.	7 "	"	di-alfa-naftilamida del ácido 2-aminotereftálico	"
25.	8 5-trifluorometil-2-nitro-1-aminibenceno	"	difenilamida del ácido 2-aminotereftálico	anaranjado
	9 4-cloro-2-nitro-1-aminobenceno	"	di-fenilamida del ácido 2-aminotereftálico	"
30.	10 "	"	bis(4'-clorofenilamida) del ácido 5-aminoisotereftálico	anaranjado rojizo

16 A  
290889



	I	II	III	IV
	11 3,5-di-trifluorometil-1-aminobenceno	ácido 2,3-oxinaftoico	1,4-di-(4'-clorobenzoil-amino)-2-aminobenceno	anaranjado
5.	12 2,4,5-tricloro-1-aminobenceno	"	di-fenilamida del ácido 2-aminotereftálico	anarando rojizo
10.	13 éster metílico del ácido 5-cloro-2-aminobenzoico	"	di-fenilamida del ácido 5-aminoisoftálico	anaranjado
15.	14 4-trifluorometil-2-nitro-1-aminobenceno	ácido 6-bromo-2,3-oxinaftoico	di-fenilamida del ácido 2-aminotereftálico	"
	15 5-trifluorometil-2-cloro-1-aminobenceno	ácido 2,3-oxinaftoico	"	"
20.	16 2,5-dimetil-4-cloro-1-aminobenceno	"	1,4-di-(4'-clorobenzoil-amino)-2-aminobenceno	rojo
	17 2,4-dinitro-1-aminobenceno	"	"	anaranjado rojizo
25.	18 4-nitro-2-ciano-1-aminobenceno	"	di-fenilamida del ácido 2-aminotereftálico	escarlata



16 AG

290889

E J E M P L O 2

5. Se desliefen entre sí 65 partes de cloruro de polivini-  
nilo estabilizado, 35 partes de tereftalato de dioctilo y  
0,2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, pá-  
rrafo 2, y luego se laminan de un lado para otro en una  
calandria de dos rodillos, durante 7 minutos, 140°. Se  
obtiene una lámina teñida de amatillo rojizo, de muy buena  
solidez a la luz y a la migración.

E J E M P L O 3

10. En un molino de barras se muelen durante 24 horas  
0,25 partes del colorante del ejemplo 1 con 40 partes de  
un barniz al fuego de alquidomelamina que contiene 50%  
de materia sólida y con 4,75 partes de dióxido de titanio.  
El barniz obtenido se extiende en capa delgada sobre una  
15. lámina de aluminio y se le cuece durante una hora a 120°.  
Se obtiene una capa de barniz amarillorrojiza, de buena  
solidez a la luz.

E J E M P L O 4

20. En un molino de barras se muelen durante 16 horas  
40 partes de un barniz de nitrocelulosa, 2,375 partes de  
dióxido de titanio y 0,125 partes del colorante del ejem-  
plo 1. El barniz obtenido se extiende en capa delgada sobre  
una lámina de aluminio. Se obtiene una capa de barniz ama-  
rillorrojiza, de muy buenas propiedades de solidez.



REIVINDICACIONES

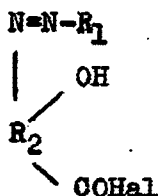
290889

Descrito el objeto de la presente invención, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas 9849/62 del 17 de Agosto de 1962 y 8078/63 del 28 julio 1963, existiendo unidad de invención.

5.

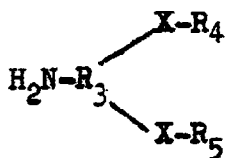
1. Procedimiento para preparar colorantes carboxi-amidoazoicos que carecen de grupos acuosolubilizantes ácidos, caracterizado por condensarse en la proporción molar 1:1 un haluro carboxílico carente de grupos acuosolubilizantes ácidos, de la fórmula

10.



15.

con una amina de la fórmula



en cuyas fórmulas

20.

R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> significan radicales bencénicos

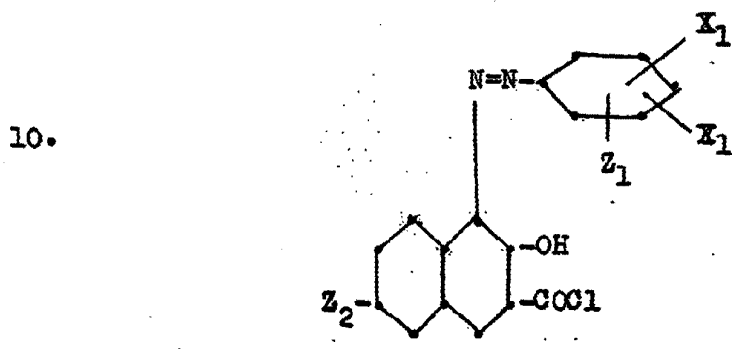
R<sub>2</sub> significa un radical naftalínico en el que

16 APR 1958  
290889

los grupos azoico, oxi y carboxílico se hallan en posición 1,2,3.

R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan radicales arílicos y las X significan grupos carboxiamido.

- 5. 2. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una haluro carboxílico de la fórmula



donde

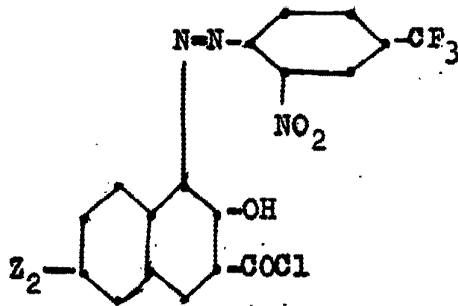
- 15. X<sub>1</sub> significa un átomo de halógeno o un grupo nitro, trifluorometilo, carbalcoxi o ciano,
- Y<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo trifluorometilo o alquilo
- Z<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno y
- 20. Z<sub>2</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno.

- 3. Procedimiento según se define en la reivindicación 2, caracterizado por partirse de un haluro carboxílico de la fórmula



290889

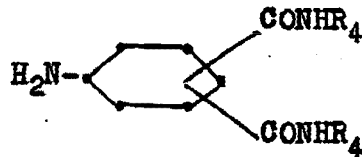
5.



donde  $Z_2$  tiene el significado ya expuesto

4. Procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse una monoamina de la fórmula:

10.

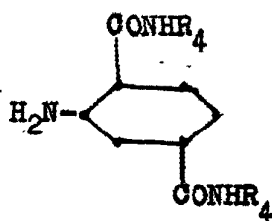


donde  $R_4$  significa un radical bencénico

15.

5. Procedimiento según se define en la reivindicación 4, caracterizada por emplearse una monoamina de la fórmula

16 AGO

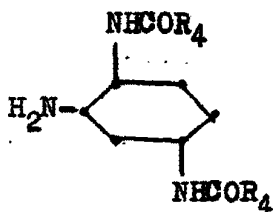


290889

5. donde  $\text{R}_4$  significa un radical bencénico

6. Procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse una monoamina de la fórmula

10.



donde  $\text{R}_4$  significa un radical bencénico.

15.

7. Procedimiento según se define en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse la condensación en un disolvente orgánico y a temperatura elevada.

8. Procedimiento para preparar colorantes carboxi-amidoazoicos.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de dieciocho páginas

290889<sup>6</sup> AGO



foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,  
acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 16 de Agosto de 1963

CIBA SOCIETE ANONYME

5.

p.a.

**JAI ME ISE RN MIR ALLES**  
R. P.  
*[Handwritten signature]*