





310744

en la que

5.  $R_1$  significa un radical bencénico, que muestra un grupo nitro en posición orto al grupo azo,
- $R_2$  significa un radical naftalínico, en el que el grupo azo, oxi, y de amida de ácido carboxílico se hallan en posición 1, 2, 3,
- $R_3$  significa un radical bencénico,
10.  $R_4$  y  $R_5$  significan radicales arílicos, por ejemplo radicales naftalínicos, pero en especial radicales bencénicos,
- $X$  significa una amida de ácido carboxílico o sulfónico,
- $Y$  significa un grupo  $-CO-$  o  $-SO_2-$  y
15.  $Z$  significa un átomo de hidrógeno o un grupo de la fórmula  $-X-R_5$ .

Puesto que en los colorantes de acuerdo con la invención se trata de pigmentos, son excluidos los grupos que se hacen solubles en agua, en especial grupos ácidos que se hacen solubles en agua, como grupos de ácido sulfónico o de ácido carboxílico.

20.

Se alcanzan los nuevos colorantes,

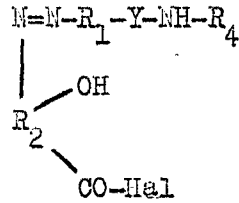
a) al condensar un haluro de ácido monocarboxílico de colorante azoico, exento de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, y de la fórmula

25.



310744

(2)



5.

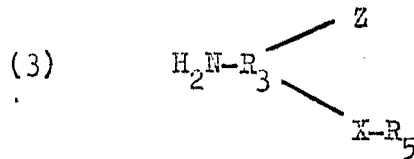
en la que

10.  $R_1$ ,  $R_4$  e Y tienen la significación arriba indicada y  $R_2$  significa un radical naftalínico,

y en el que los grupos azo, oxi y de haluro de ácido carboxílico se hallan en posición 1,2,3,

15. con una monoamina, exenta de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, de la fórmula

20.



25.

en la que

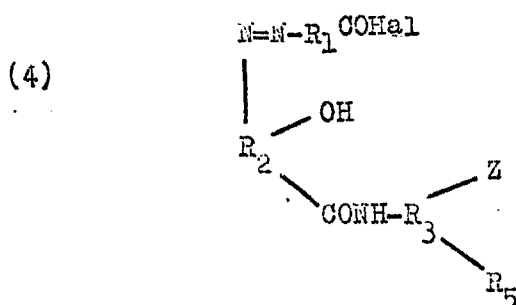
- $R_3$ ,  $R_5$  X y Z tienen la significación arriba indicada, o



310744

b) al condensar un haluro de ácido monocarboxílico de colorante azoico, exento de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, de la fórmula

5.

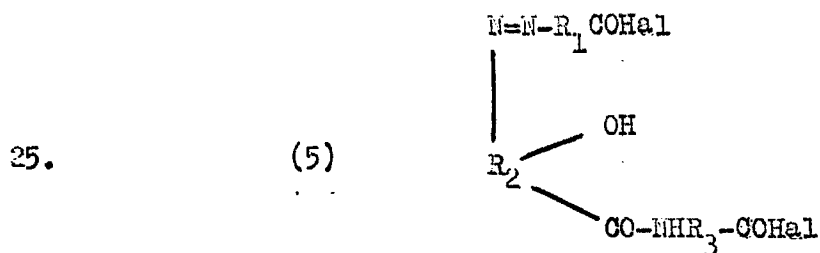


10.

15. con una arilamina exenta de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, en especial un aminobenceno, o

c) al condensar un haluro de ácido dicarboxílico de colorante azoico de la fórmula

20.



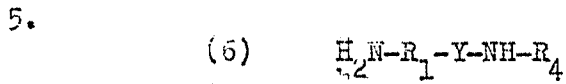
25.

con una arilamina en proporción molar 1:2, o



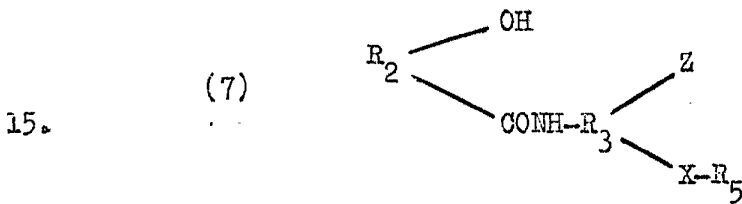
310744

d) al copular el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



con un naftol de la fórmula

10.



20.

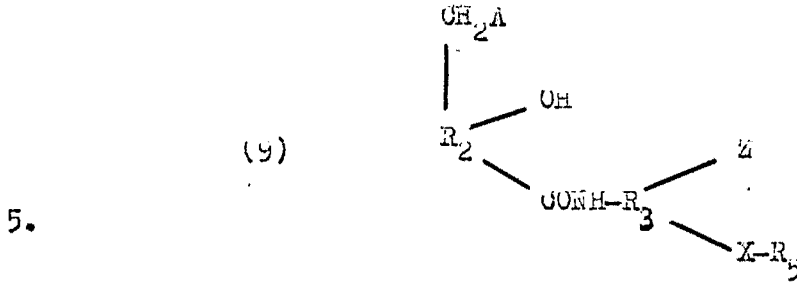
e) al copular el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



con un naftol de la fórmula

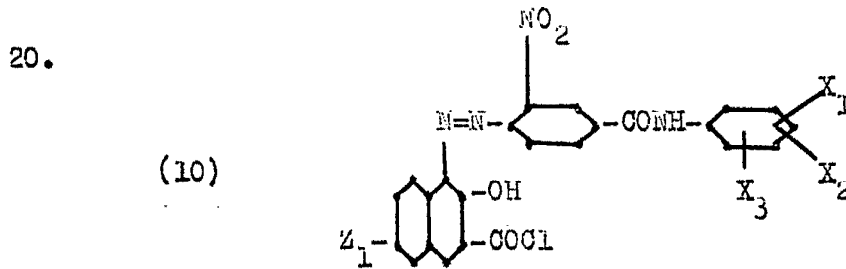


310744



10. en la que  
 A significa el radical de una amina y  
 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, X y Z tienen la significación indicada.

15. Para la forma de realización a) del procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza como materiales de partida, de preferencia cloruros de ácido carboxílico de colorante azoico de la fórmula



25. en la que

310744



$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquílicos, alcoxi, trifluorometílicos, ciano o carbalcoxi,

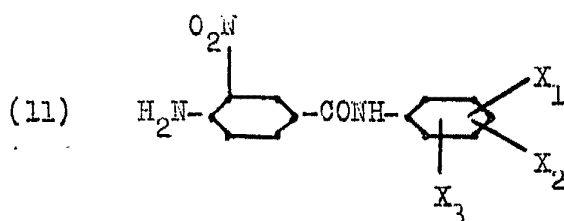
$Z_1$  significa un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno o un grupo alcoxi,

5.

Los ácidos carboxílicos de colorantes azoicos correspondientes se obtienen al copular el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

10.

15.



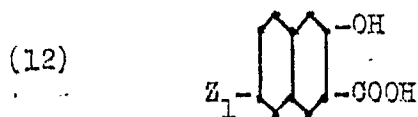
20.

en la que

$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  tienen la significación indicada,

con un ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula

25.





310744

en la que

$Z_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxi.

5. Las aminas de la fórmula (11) se obtienen convenientemente mediante condensación de cloruro del ácido 1-formil-amino-2-nitrobencen-4-carboxílico con un aminobenceno, por ejemplo con anilina, 3- o 4-cloroanilina, 2,5-dicloroanilina, 2,4,5-tricloroanilina, 4-bromoanilina, 2-, 3- o 4-metil-anilina, 2,5- o 2,6-dimetilanilina, 2-cloro-5-metilanilina, 2,3- o 4-metoxianilina, 2-metoxi-5-metilanilina, 2,4-dimetil-5-cloroanilina, 2-metoxi-5-cloroanilina, 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina, 2-metoxi-5-metil-4-cloroanilina, 3-trifluor-metilanilina, 3,5-bis-trifluormetilanilina, 2-cloro-5-tri-  
10. fluormetilanilina, 4-ciananilina, 3- o 4-carbometoxianilina, 2-cloro-5-carbometoxianilina, 2,5-bis-carbometoxianilina, 4-cloro-2,5-dimetoxianilina, 5-cloro-2,4-dimetoxi-anilina, 2-metoxi-5-trifluormetilanilina, 4-acetilamino-3-trifluor-metilanilina, 2,5-dimetilanilina y desdoblamiento del grupo  
15. formilo en el producto de condensación obtenido.

- La transformación de los ácidos carboxílicos de colorantes azoicos en sus haluros, por ejemplo cloruros o bromuros, se efectúa por ejemplo con haluros de fósforo, como tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo o penta-  
20. bromuro de fósforo, oxiclорuro de fósforo y de preferen-  
cia con cloruro de tionilo.

El tratamiento con tales agentes acidohalogenadores se realiza convenientemente en disolventes orgánicos indi-



310744

ferentes, como dimetilformamida, clorobencenos, por ejemplo mono- o diclorobenceno, tolueno, xileno o nitrobenzeno, en los 5 ultimamente citados eventualmente bajo adición de dimetilformamida.

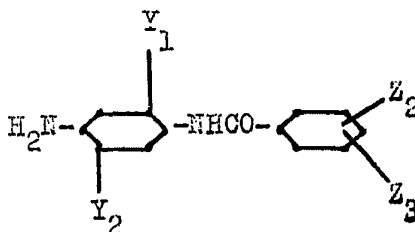
5. En la preparación de los haluros de ácido carboxílico, es en general conveniente secar primero los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o liberar azeotrópicamente de agua mediante eoccción en un disolvente orgánico. Este secado azeotrópico puede efectuarse en caso deseado inmediatamente antes del tratamiento con los agentes acidohalogenadores.
- 10.

Los cloruros de ácido carboxílico de colorantes azoicos obtenidos se condensan con monocaminas de la fórmula (3), en especial con las de las fórmulas

15.

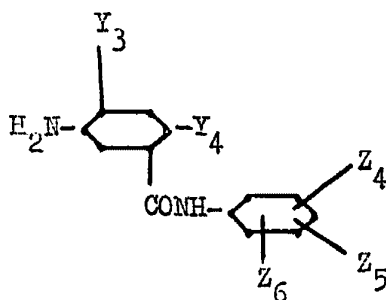
20.

(13)

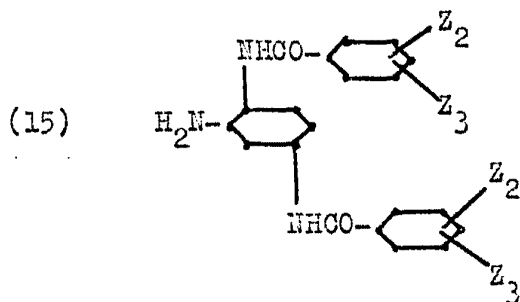


25.

(14)

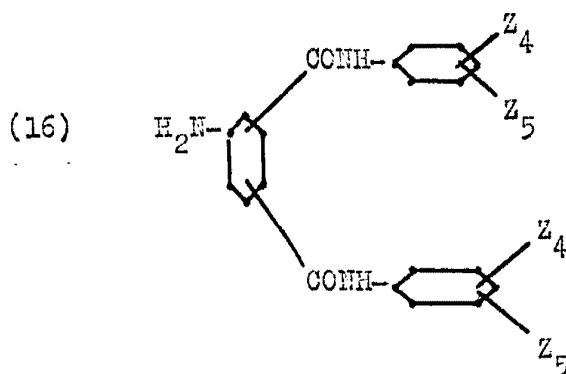


310744



5.

10.



15.

20.

en donde en las fórmulas indicadas

X tiene la significación indicada,

25.

$Y_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico,

$Y_2$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o alcoxi,

$Y_3$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o alcoxi o un grupo acilamínico alifático,



310744

- $Y_4$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxi,
- $Z_2$  y  $Z_3$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo, alcoxi, fenilo, carbalcoxi, ciano o grupos acilamino alifáticos,
5.  $Z_4$  y  $Z_5$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo, alcoxi, nitro, trifluorometilo, ciano, grupos de amida o de éster de ácido carboxílico,
10.  $Z_6$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquilo, alcoxi, un grupo de amida o de éster de ácido carboxílico o un grupo benzoil-amino.
15. Como ejemplos de aminas de la fórmula (13) se citan las siguientes:
- la 4-benzoilamino-anilina,
- la 2,5-dicloro-4-benzoilamino-anilina,
20. la 2,5-dicloro-4-(4'-clorobenzoilamino)-anilina,
- la 2,5-dicloro-4-(2',4'-diclorobenzoilamino)-anilina,
- la 2,5-dicloro-4-(2',5'-diclorobenzoilamino)-anilina,
- la 2,5-dicloro-4-(4'-metilbenzoilamino)-anilina,
- la 2,5-dicloro-4-(4'-fenilbenzoilamino)-anilina,
25. la 2,5-dimetil-4-benzoilamino-anilina,
- la 2,5-dimetil-4-(4'-clorobenzoilamino)-anilina,
- la 2,5-dimetil-4-(2',4'-diclorobenzoilamino)-anilina,
- la 2,5-dimetil-4-(2',5'-diclorobenzoilamino)-anilina,
- la 2,5-dimetil-4-(4'-metilbenzoilamino)-anilina,

310744



- 1a 2,5-dimetil-4-(4'-fenilbenzoilamino)-anilina,
- 1a 2,5-dimetil-4-(4'-metoxibenzoilamino)-anilina,
- 1a 2-cloro-5-metil-4-benzoilamino-anilina,
- 1a 2-cloro-5-metil-4-(4'-clorobenzoilamino)-anilina,
- 5. 1a 2-cloro-5-metil-4-(2',5'-diclorobenzoilamino)-anilina,
- 1a 2-cloro-5-metil-4-(4'-metilbenzoilamino)-anilina,
- 1a 2-cloro-5-metil-4-(4'-fenilbenzoilamino)-anilina,
- 1a 2-metoxi-5-cloro-4-(benzoilamino)-anilina,
- 1a 2-metoxi-5-cloro-4-(4'-clorobenzoilamino)-anilina,
- 10. 1a 2-metoxi-5-cloro-4-(2',5'-diclorobenzoilamino)-anilina,
- 1a 2-metoxi-5-cloro-4-(4'-metilbenzoilamino)-anilina,
- 1a 2-metoxi-5-cloro-4-(4'-fenilbenzoilamino)-anilina,
- 1a 4-(4'-carbometoxi)-benzoilamino-anilina,
- 1a 2,5-dicloro-4-(4'-carbometoxi)-benzoilamino-anilina,
- 15. 1a 2,5-dimetil-4-(4'-carbometoxi)-benzoilamino-anilina.

Como ejemplos de aminas de la fórmula (14) se citan las siguientes:

- 20. 1a (2',5'-dicloro)-anilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- 1a (2',5'-dicloro)-anilida del ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- 1a (3'-trifluorometil)-anilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- 25. 1a (2',5'-dimetil-4'-cloro)-anilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- 1a (3'-trifluorometil)-anilida del ácido 5-amino-2,4-diclorobenzoico,
- 1a (5'-trifluorometil-2'-cloro)-anilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,



310744

- la (5'-trifluorometil-2'-cloro)-anilida del ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la (5'-carbometoxi-2'-cloro)-anilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
5. la (5',8'-dicloro-alfa-naftil)-amida del ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la (5'-carbometoxi-2'-cloro)-anilida del ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la (2',5'-dimetil-4'-cloro)-anilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
10. la (3',5'-ditrifluorometil)-anilida del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- el 1-benzoilamino-4-(3'-amino)-benzoilaminobenceno,
- el 1-benzoilamino-4-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno,
15. el 1,4-dicloro-2-benzoilamino-5-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno.

Como ejemplos de aminas de la fórmula (15) se citan:

20. el 1-amino-2,5-dibenzoilaminobenceno,
- el 1-amino-2,5-di-(p-clorobenzoilamino)-benceno,
- el 1-amino-2,5-di-(2',4'-diclorobenzoilamino)-benceno,
- el 1-amino-2,5-di-(4'-carbometoxibenzoilamino)-benceno,

25.

Como ejemplos de aminas de la fórmula (16) se citan:

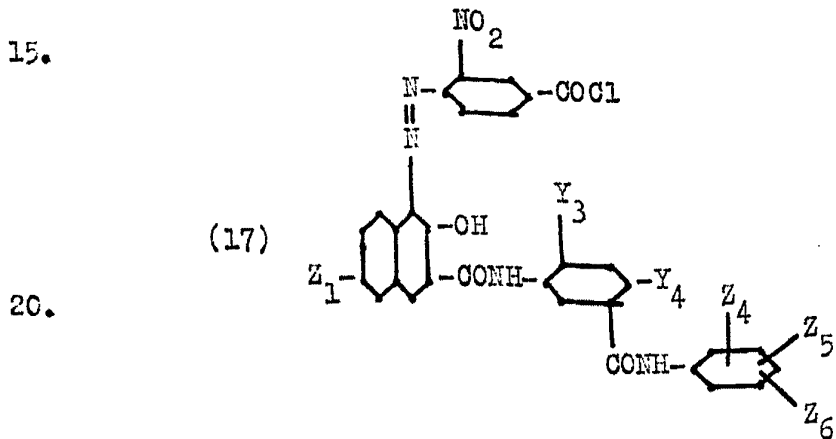
- la diamilida del ácido aminotereftálico,
- la di-(p-cloroanilida) del ácido aminotereftálico,



310744

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

10. Para la forma de realización b) del procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza como materiales de partida, de preferencia haluros de ácido carboxílico de la fórmula



25. en la que

$Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Z_4$ ,  $Z_5$  y  $Z_6$  tienen la significación indicada.

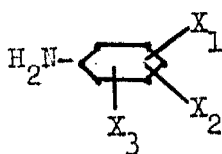
310744



Estos se condensan de preferencia con aminobence-  
nos de la fórmula

5.

(18)



10.

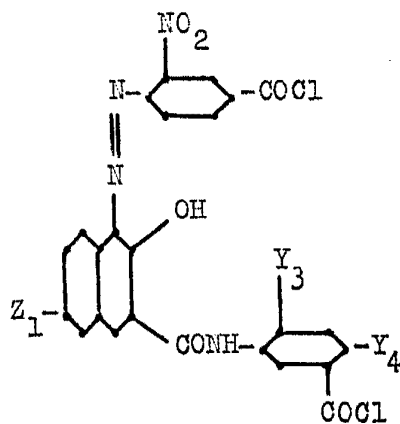
en la que

15.  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  tienen la significación indicada.

Para la forma de realización c) del procedimiento  
de acuerdo con la invención se utiliza como materiales de  
partida, de preferencia haluros de ácido dicarboxílico de  
20. la fórmula

25.

(19)



en la que

$Z_1$ ,  $Y_3$  e  $Y_4$  tienen la significación indicada.



310744

Estos se condensan en la proporción molar 1:2, de preferencia con aminobencenos de la fórmula (18).

- La condensación entre los haluros de ácido carboxílico del tipo citado al principio y las aminas se realiza
5. convenientemente en medio exento de agua. Bajo esta condición se efectúa ya generalmente en forma sorprendentemente rápida a temperaturas, que se hallan en la zona de ebullición de disolventes orgánicos normales, como tolueno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, nitrobenzeno
  10. y similares. Para acelerar la reacción se recomienda en general utilizar un agente ligador de ácido, como acetato sódico exento de agua o piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y se obtienen por lo común en muy buen rendimiento y estado puro. Primero
  15. es conveniente precipitar los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede renunciarse sin daño a una precipitación de los cloruros de ácido y la condensación se efectúa inmediatamente en la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.
  20. Según la forma de realización d) del procedimiento de acuerdo con la invención se alcanzan los nuevos colorantes, al copular el compuesto diazoico de una amina de la fórmula 6), en especial una de las de la fórmula 11), con un naftol de la fórmula 7).
  25. La copulación se realiza ventajosamente en la forma, que se combina continuamente en una tobera de mezcla una solución ácida de la sal diazónica con una solución alcalina de los componentes de copulación, para lo cual se



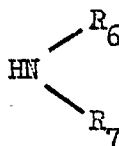
310744

- efectua una copulación inmediata de los componentes. Después de esto es de considerar que los componentes diazoicos y los componentes de copulación están presentes en la tobera de mezcla en dosis equimolares. Esto se efectúa en la tobera de mezcla simplemente mediante control de los valores de pH de los líquidos. En la tobera de mezcla se debe procurar también un fuerte torbellino de las dos soluciones. La dispersión de colorante originada se extrae recorriendo la tobera de mezcla y el colorante se separa mediante filtración.
- 5.
- 10.

Según la forma de realización e) del procedimiento de acuerdo con la invención se alcanzan los nuevos colorantes al copular el compuesto diazoico de una amina de la fórmula 4) con un naftol de la fórmula 9).

- 15.
- En los compuestos de la fórmula 9) significa A de preferencia el radical de una amina de la fórmula

20.



25.

en la que

$R_6$  significa un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, y

$R_7$  significa un radical alquílico,

y en donde asimismo los radicales  $R_6$  y  $R_7$  pueden formar



310744

junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico.

Como ejemplos se citan los radicales de metilamina, dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, pirrolidona, piperidina o morfolina. Los compuestos de la fórmula 9) se pueden ob-

5. tener mediante reacción de los compuestos de la fórmula 7) con formaldehído y una amina primaria o secundaria.

En la copulación se desdobra el radical  $-CH_2A$  y entra en su lugar el grupo azo. La copulación se realiza de preferencia en medio ácido.

10. Los nuevos colorantes muestran pigmentos valiosos, que se pueden utilizar para las diferentes aplicaciones de pigmentos, por ejemplo en forma finamente dividida para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa o de superpoliamidas o bien superpoliuretanos o poliésteres en las masas de hilado, así como para la preparación de lacas o formadores de lacas teñidos, soluciones y productos de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliiolefinas, como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, nitrilo poliacrílico, goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Además se pueden utilizar ventajosamente en la preparación de lápices de color, preparados de cosmética o placas para laminar.
- 20.

25. En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, y las temperaturas se indican en grados Celsius.

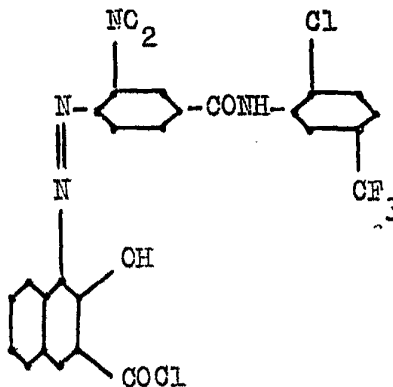


# 310744

## EJEMPLO 1.

108 partes del colorante, que se obtiene mediante copulaci3n de (2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida del 3cido 4-amino-3-nitrobenzoico diazocado en 3cido ac3tico glacial, 3cido clorh3drico y nitrito s3dico con 3cido 2,3-oxinaftoico, se calientan de 115 a 120° bajo agitaci3n y durante 3 horas, en mezcla con 3500 part3s de o-diclorobenceno, 4 partes de dimetilformamida y 32 partes de cloruro de tionilo. Tras el enfriado de la mezcla reaccional se aisla el cloruro de 3cido monocarbox3lico, precipitado en forma de cristales a modo de agujas irregulares, de la f3rmula

15.



20.

25. mediante filtraci3n, se lava con un poco de o-diclorobenceno y benceno frios, y se seca en vac3o a 50-60°. 9,5 partes de este cloruro de 3cido monocarbox3lico de colorante monoazoico se calientan durante 12 horas de 140 a 145° en



310744

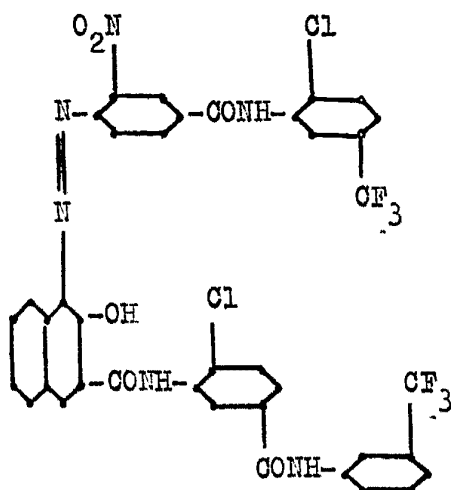
mezcla con 5,4 partes de (3'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico en 350 partes de o-diclorobenceno.

A continuación se filtra caliente el pigmento difícilmente soluble que se separa en forma de agujas delgadas y curvadas y se lava en o-diclorobenceno caliente, metanol y agua caliente y se seca en vacío a 70-80°. El colorante obtenido de la fórmula

10.

15.

20.



25.

representa un pigmento anaranjado, que es desde difícilmente soluble a insoluble en disolventes usuales y que tinte láminas de cloruro de polivinilo en tonos anaranjados brillantes de solidez característica a la luz y a la migración.



310744

En forma correspondiente, como se describe en los párrafos 1 y 2, pueden hacerse reaccionar los ácidos monocarboxílicos de colorantes monoazoicos obtenibles a partir de los componentes diazoicos binucleares de la columna I y de los componentes de copulación de la columna II de la siguiente tabla, sobre los coloruros de ácido monocarboxílico de colorante monoazoico con 1 mol de las monoaminas aromáticas indicadas en la columna III. La columna IV indica los tonos de color de las láminas de cloruro de polivinilo preparadas con los pigmentos.

	I	II	III	IV	
15.	1	(2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	ácido 2,3-oxinaftoico	(4'-cloro)-anilida del ácido 4-cloro-3-amino-benzoico	anaranjado
20.	2	"	"	(2',5'-dicloro)-anilida del ácido 4-cloro-3-amino-benzoico	"
	3	"	"	(2',5'-dicloro)-anilida del ácido 5-amino-2,4-diclorobenzoico	"
25.	4	"	"	(2',5'-dicloro)-anilida del ácido 4-metoxi-3-amino-benzoico	"



310744

	I	II	III	IV	
5.	5	(2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	ácido 2,3-oxinaftoico	(3'-trifluorometil)-anilida del ácido 4-metoxi-3-amino-benzoico	anaranjado
	6	"	"	2-amino-1,4-diacetilaminobenceno	"
10.	7	"	"	di-(4'-clorofenilamida) del ácido 5-aminosoftálico	"
	8	"	"	2-amino-1,4-di-(4'-cloro-benzoilamino)-benceno	"
15.	9	"	"	2,5-dicloro-4-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilamino-1-benzoilaminobenceno	"
	10	"	"	2,5-dicloro-4-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilamino-1-benzoilaminobenceno	"
20.	11	"	"	2,5-dicloro-4-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilamino-1-(4"-cloro)-benzoilaminobenceno	"
25.	12	"	"	2,5-dicloro-4-(5'-amino-2',4'-dicloro)-benzoilamino-1-(4"-cloro)-benzoilaminobenceno	"



310744

	I	II	III	IV	
5.	13	(3'-trifluorometil)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	ácido 2,3-oxinaftoico	2,4,5-tricloro-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilaminobenceno	amaranjado
	14	"	"	3-trifluorometil-(4'-metil-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
10.	15	"	"	3-trifluorometil-(4'-metilmercaptó-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
	16	"	"	2,5-dicloro-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
15.	17	"	"	2,5-dimetil-4-cloro-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
	18	"	"	2,5-dicloro-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
20.	19	"	"	3-trifluorometil-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
	20	"	"	3-trifluorometil-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
25.	21	"	"	4-cloro-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"



310744

	I	II	II	IV	
5.	22	(3'-trifluorometil)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	ácido 2,3-oxinaftoico	2,5-dicloro-(5'-amino-2',4'-dicloro)-benzoilaminobenceno	anaranjado
	23	"	"	2,5-dicloro-4-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
10.	24	"	"	2-amino-1,4-diacetilaminobenceno	"
	25	(2',5'-dicloro)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	"	5,8-dicloro-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilaminonaftalina	rojo
15.	26	"	"	3-trifluorometil-(5'-amino-4'-metoxi-2'-cloro)-benzoilaminobenceno	anaranjado
20.	27	"	"	3-trifluorometil-(4'-metilmercapto-3'-amino)-benzoilaminobenceno	pardo
25.	28	"	"	2,5-dicloro-(5'-amino-2',4'-dicloro)-benzoilaminobenceno 3-trifluorometil-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilaminobenceno	anaranjado
	29	"	"	3-trifluorometil-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"



310744

	I	II	III	IV	
5.	30	(2',5'-dicloro)- anilida del ácido 4-amino-3-nitro- benzoico	ácido 2,3-oxi- naftoico	2-cloro-5-trifluo- rometil-(4'-metoxi- -3'-amino)-benzoi- laminobenceno	anaran- jado
	31	"	"	1-(4'-metoxi-3'- amino)-benzoila- minonaftalina	"
10.	32	"	"	2,5-dicloro-(4'- metoxi-3'-amino)- benzoilaminoben- ceno	"
	33	"	"	2,4,5-tricloro-(4'- metoxi-3'-amino)- benzoilaminoben- ceno	"
15.	34	"	"	3-trifluorometil- -(5'-amino-2',4'- dicloro)-benzoila- minobenceno	"
	35	"	"	2,5-dicloro-(4'- cloro-3'-amino)- benzoilaminoben- ceno	"
20.	36	"	"	(2',5'-dicloro)- fenilamida del áci- do 4-metoxi-3-amino- bencensulfónico	rojo
25.	37	"	"	2,5-dimetil-4-(4'- cloro)-benzoilamino- -1-aminobenceno	"
	38	"	"	2,5-dicloro-4-(4'- cloro-3'-amino)-ben- zoilamino-1-benzoi- aminobenceno	"



310744

	I	II	III	IV
5.	39 (2',5'-dicloro)- anilida del ácido 4-amino-3-nitro- benzoico	ácido 2,3-oxi- naftoico	2,5-dicloro-4- (4'-metoxi-3'- amino)-benzoila- mino-1-benzoil- aminobenceno	anaranjado
	40 "	"	2-metoxi-4-benzoil- lamino-5-cloro- -1-aminobenceno	pardo
10.	41 "	"	2,5-dicloro-4- (5'-amino-2',4'- dicloro)-benzoil- lamino-1-benzoil- laminobenceno	rojo ana- ranjado
15.	42 "	"	difenilamida del ácido 2-amino- tereftálico	anaran- jado
	43 "	"	2,5-dimetil-4- (5'-amino-2',4'- dicloro)-benzoil- lamino-1-benzoil- aminobenceno	"
20.	44 (3',5'-ditri- fluorometil)- anilida del áci- do 4-amino-3-ni- trobenzoico	"	2,5-dicloro-4- -(4'-cloro-3'- amino)-benzoila- mino-1-benzoil- aminobenceno	"
25.	45 "	"	difenilamida del ácido 2-aminote- reftálico	amarillo anaranjado
	46 (4'-cloro)-anili- da del ácido 4- amino-3-nitro- benzoico	"	2,5-dicloro-4- -(4'-cloro)-ben- zoilamino-1-ami- nobenceno	pardo



310744

	I	II	III	IV
5.	47 (2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	ácido 6-bromo-2,3-oxinaftoico	3-trifluorometil-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	anaranjado
	48 "	"	3-trifluorometil-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
10.	49 (2',5'-dicloro)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	"	"	"
15.	50 "	"	3-trifluorometil-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
	51 (2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	ácido 6-bromo-2,3-oxinaftoico	2-amino-1,4-diclorobenzoilamino)-benceno	"
20.	52 (3'-trifluorometil)-fenilamida del ácido 4-amino-3-nitrobenzensulfónico	"	difenilamida del ácido 2-aminotereftálico	"
	53 "	ácido 6-metoxi-2,3-oxinaftoico	"	rojo anaranjado
25.	54 (2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	"	3-trifluorometil-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	rojo



310744

	I	II	III	IV
5.	55 (3'-trifluorometil)-fenilamida del ácido 4-amino-3-nitrobencensulfónico	ácido 2,3-oxinaftoico	3-trifluorometil-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	anarenjado
	56 "	"	difenilamida del ácido 2-aminotereftálico	"
10.	57 "	"	2,5-dicloro-4-(5'-amino-2',4'-dicloro)-benzoilamino-1-benzoilaminobenceno	"
15.	58 (2',5'-dicloro)-fenilamida del ácido 4-amino-3-nitrobencensulfónico	"	2,5-dicloro-4-(5'-amino-2',4'-dicloro)-benzoilamino-1-benzoilaminobenceno	"
	59 "	"	difenilamida del ácido 2-aminotereftálico	"
20.	60 "	"	3-trifluorometil-(4'-metoxi-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
	61 (2',5'-dicloro)-anilida del ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	"	2-cloro-5-trifluorometil-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"
25.	62 "	"	2-cloro-5-carbometoxi-(4'-cloro-3'-amino)-benzoilaminobenceno	"



R. 1965

310744

	I	II	III	IV	
5.	63	(2',5'-dicloro)- anilida del ácido 4-amino-3-nitro- bencensulfónico	ácido 2,3-oxi- naftoico	3,5-ditrifluoro- metil-(4'-metoxi- 3'-amino)-benzoi- laminobenceno	anaran- jado
	64	"	"	3-trifluorometil- (4'-metil-3'-ami- no)-benzoi amino- benceno	"
10.	65	"	"	2,5-dimetil-4-clo- ro-(4'-cloro-3'- amino)-benzoi ami- nobenceno	"
	66	"	"	3-trifluorometil- -1-(5'-amino-4'- metoxi-2'-cloro)- benzoi laminoben- ceno	"
15.	67	"	"	alfa-naftilamida del ácido 4-me- toxi-3-aminoben- zoico	"
20.	68	"	"	beta-naftilamida del ácido 4-me- toxi-3-aminoben- zoico	"
	69	"	"	2,5-dimetil-4- cloro-(4'-metoxi- 3'-aminobenzoi la- minobenceno	"
25.	70	"	"	alfa-5',8'-dicloro- naftilamida del ácido 4-metoxi-3- aminobenzoi co	rojo



310744

	I	II	III	IV	
5.	71	(2',5'-dicloro)- anilida del ácido 4-amino-3-nitro- benzensulfónico	ácido 2,3-oxi- naftoico	3-cloro-(4'-metoxi- 3'-amino)-benzoila- minobenceno	anaran- jado
	72	"	"	4-fenil-(4'-metoxi- -3'-amino)-benzoila- minobenceno	"
10.	73	"	"	4-cloro-(4'-metoxi- -3'-amino)-benzoila- minobenceno	"
	74	"	"	4-acetilamino-(4'- metoxi-3'-amino)- benzoilaminobenceno	"
15.	75	"	"	5-cloro-2-metil- (4'-metoxi-3'-amino)- benzoilaminobenceno	"
	76	"	"	5-cloro-2-metil- (4'-cloro-3'-amino)- benzoilaminobenceno	"
20.	77	"	"	2,5-dicloro-(4'-me- til-3'-amino)-benzoi- laminobenceno	"
	78	"	"	2-cloro-5-metil-(4'- metil-3'-amino)-ben- zoilaminobenceno	"
25.	79	"	"	anilida del ácido 4-metil-3-amino- benzoico	"
	80	"	"	anilida del ácido 5-amino-2,4-dicloro- benzoico	"



1965

310744

	I	II	III	IV
5.	81 (2',5'-dicloro)- anilida del ácido 4-amino-3-nitro- bencensulfónico	ácido 2,3-oxi- naftoico	3-carbometoxi-(4'- cloro-3'-amino)- benzoilaminoben- ceno	anaran- jado
	82 "	"	5-carbometoxi-2- metoxi-(4'-cloro- -3'-amino)-benzoi- laminobenceno	"
10.	83 "	"	3,5-ditri-fluoro- metil-(4'-cloro- -3'-amino)-benzoi- laminobenceno	"
	84 (4'-metoxi)-ani- lida del ácido 4-amino-3-nitro- benzoico	"	2,5-dicloro-(5'- amino-2',4'-dicro- ro)-benzoilamino- benceno	"
15.	85 (2',5'-dimetoxi- 4'-cloro)-anilida del ácido 4-amino- -3-nitrobenzoico	"	2,5-dicloro-(5'- amino-2',4'-di- cloro)-benzoila- minobenceno	pardo ro- jizo
20.	86 (5'-cloro-2'-me- toxi)-anilida del ácido 4-amino-3-ni- trobenzoico	"	4-benzoilamino-1- aminobenceno	"
	87 "	"	anilida del ácido 4-cloro-3-amino- benzoico	anaranjado
25.	88 "	"	2,5-dicloro-(5'- amino-2',4'-dicro- ro)-benzoilamino- benceno	"
	89 "	"	anilida del ácido 4-metoxi-3-amino- benzoico	"

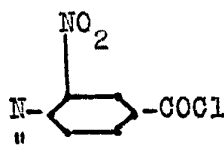


310744

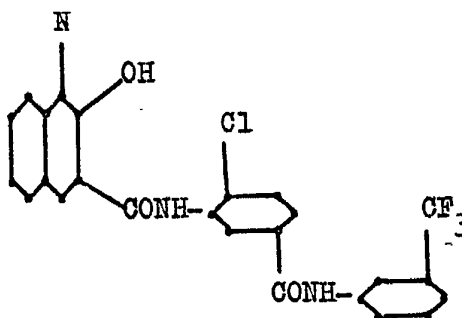
EJEMPLO 2.

13,5 partes del colorante monoazoico, que se obtiene mediante copulación de ácido 4-amino-3-nitrobenzoico diazoado en ácido acético glacial, ácido clorhídrico y nitrito sódico con 3"-trifluorometilanilida del ácido 4-cloro-3-(2'-hidroxi-3'-naftoil)-aminobenzoico, se calientan a reflujo bajo agitación durante 3 horas y de 115° a 120° en mezcla con 200 partes de o-diclorobenceno, 0,3 partes de dimetilformamida y 4,3 partes de cloruro de tionilo. Tras el enfriado de la mezcla reaccional se aísla mediante filtración el cloruro de ácido monocarboxílico, precipitado en forma de cristales a modo de agujas regulares, de la fórmula

15.



20.



25.

se lava con o diclorobenceno y benceno un poco frios y se seca en vacío de 50 a 60°. 1,39 partes de este cloruro de ácido monocarboxílico de colorante monoazoico se calientan

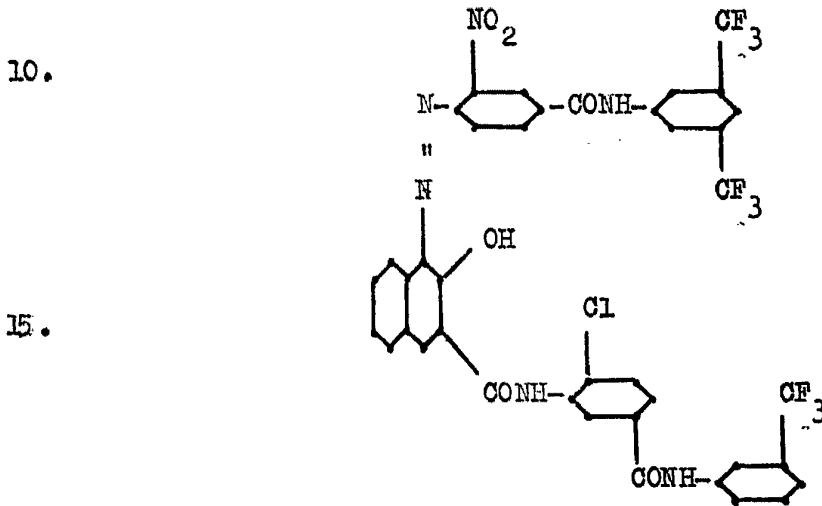


1965

310744

durante 12 horas de 140 a 145°, en mezcla con 0,5 partes de 3,5-trifluorometilanilina en 150 partes de o-diclorobenceno. A continuación se filtra caliente el pigmento difícilmente soluble que precipita cristalino y se lava con

5. o-diclorobenceno caliente, metanol y agua caliente y se seca en vacío de 70 a 80°. El colorante obtenido de la fórmula



20.

representa un pigmento anaranjado, que es desde difícilmente soluble a insoluble en los disolventes usuales y que tinte láminas de cloruro de polivinilo en tonos anaranjados brillantes de solidez característica a la luz y a la migración.

25.

En forma correspondiente, como se describe en el párrafo 1, puede hacerse reaccionar los cloruros de ácido



310744

5. monocarboxílico de colorante monoazoico obtenibles a partir del ácido aminocarboxílico diazoado de la columna I y los componentes de copulación de la columna II de la siguiente tabla con 1 mol de las monoaminas aromáticas indicadas en la columna III. Los pigmentos obtenidos dan en cloruro de polivinilo, tinciones anaranjadas de solidez característica.

	I	II	III
10.			
1	ácido 4-amino-benzoico	3"-trifluorometilanilida del ácido 4-cloro-3-(2'-hidroxi-3'-naftoil)-amino-benzoico	éster metílico del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico
15.			
2	"	"	3,5-ditriofluorometilanilina
3	"	"	5-trifluorometil-2-cloroanilina
20.			
4	"	"	3-trifluorometilanilina
5	"	"	4-acetilaminoanilina
6	"	"	2,5-dicloroanilina
7	"	"	2,4,5-tricloroanilina

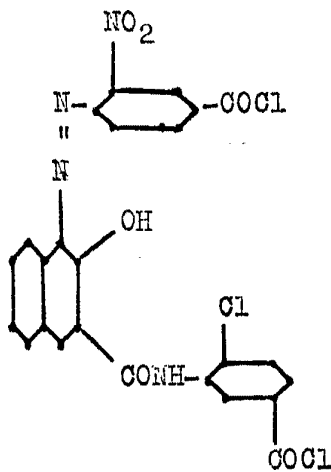


310744

EJEMPLO 3.

22 partes del colorante monoazoico, que se obtienen mediante copulación de ácido 4-amino-3-nitrobenzoico diazoado en ácido acético glacial, ácido clorhídrico y nitrito sódico con 2'-cloro-5'-carboxianilida del ácido 2-oxi-3-naftoico, se calientan de 110 a 120° bajo agitación y durante 2 horas en mezcla con 200 partes de o-diclorobenceno, 0,5 partes de dimetilformamida y 13 partes de cloruro de tionilo. Tras el enfriado de la mezcla reaccional se filtra el cloruro de ácido dicarboxílico cristalino de la fórmula

15.



20.

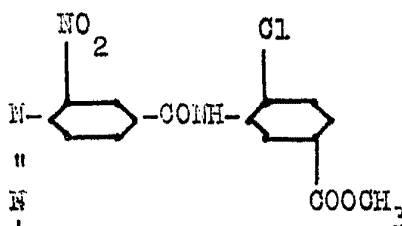
25. se lava luego con benceno y se seca en vacío a 50°. 16,4 partes de este cloruro de ácido dicarboxílico de colorante monoazoico se calientan de 140 a 145° durante 12 horas en mezcla con 11 partes de éster metílico del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico en 700 partes de o-diclorobenceno. A continuación se



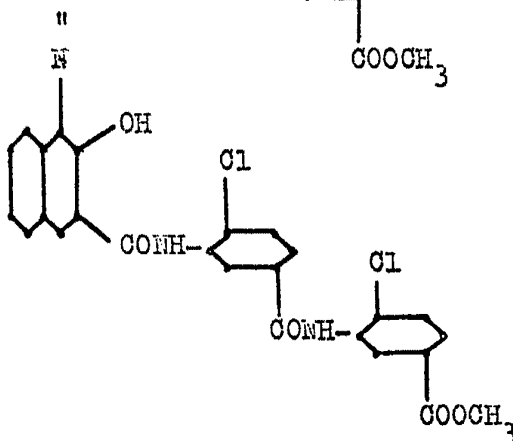
# 310744

filtra caliente el pigmento difícilmente soluble que precipita y se lava con o-diclorobenceno caliente, metanol y agua caliente y se seca de 70 a 80° en vacío. El colorante obtenido de la fórmula

5.



10.



15.

20. representa un pigmento anaranjado, que es de difícilmente soluble e insoluble en los disolventes usuales. Tíñe las láminas de cloruro de polivinilo en tonos anaranjados brillante de solidez característica a la luz y a la migración.

En forma correspondiente, como se describe en el párrafo 1,

25. se pueden hacer reaccionar los ácidos dicarboxílicos de colorantes monoazoicos obtenibles a partir de los componentes diazoicos de la columna I y los componentes de copulación de la columna II de la siguiente tabla, sobre



310744

los cloruros de ácido carboxílico con 2 moles de las monoaminas aromáticas indicadas en la columna III. Los pigmentos obtenidos dan en cloruro de polivinilo tinciones anaranjadas de solidez característica.

5.

	I	II	III
10.	1 ácido 4-amino-3-nitrobenzoico	2'-cloro-5'-carboxianilida del ácido 2-oxi-3-naftoico	éster metílico del ácido 4-cloro-3-amino-benzoico
	2 "	"	3-trifluorometilánilina
	3 "	"	2,5-dicloroanilina
15.	4 "	"	5-trifluorometil-2-cloroanilina

20.

EjemPlo 4.

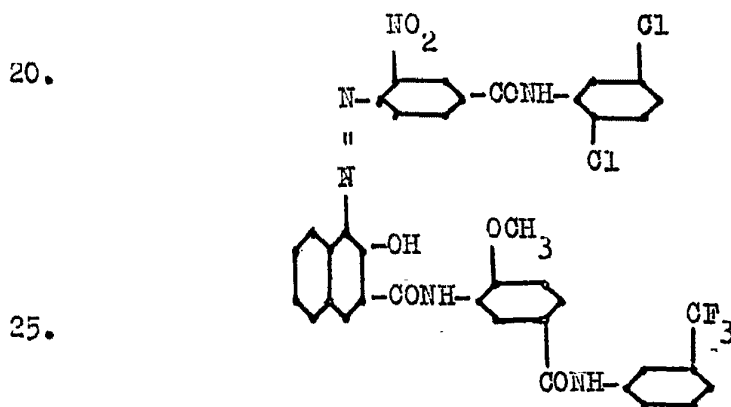
32,6 partes de (2',5'-dicloro)-anilida del ácido 3-nitro-4-aminobenzoico se suspenden en 300 partes de ácido acético glacial, se tratan con 30 partes al 30% de ácido clorhídrico y de 0 a 5° se diazoa con 29 partes de solución de nitrito sódico 4n. Después de 30 minutos se diluye con 400 partes de agua helada, se filtra y se hace caer la solución diazoica clara de 10 a 15° en una solución de 51 partes de (3"-trifluometilánilida) del ácido 4-metoxi-3-

25.



# 310744

- (1'-dimetilaminometil-2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benzoico en 2500 partes de agua y 48 partes de ácido clorhídrico 2n. Luego se neutraliza con solución de acetato sódico hasta un valor de pH de 4,5 a 5 y se agita durante 14 horas de 10 a
5. 20°. Tras el filtrado a la trompa y lavado con agua, se suspende la torta del noche en 250 partes de ácido clorhídrico 5n, se deslía durante 1 hora a temperatura ambiente, se filtra y se lava con ácido clorhídrico diluido y agua. El pigmento se trata con 700 partes de piridina, durante 2 horas
10. en baño maría hirviente, se filtra caliente, se lava con piridina, etanol y agua caliente y se seca de 70 a 80° en vacío. Se obtiene un polvo granulado blando, de color rojo anaranjado, que es muy difícilmente soluble en disolventes orgánicos y tiñe láminas de cloruro de polivinilo en un único
15. rodillo en tonos anaranjados de muy buena solidez a la migración y a la luz. El pigmento obtenido posee la fórmula siguiente





310744

EJEMPLO 5.

5. 32,6 partes de (2',5'-dicloroanilida) del ácido 3-nitro-4-aminobenzoico se suspenden calientes en 100 partes de ácido acético glacial y bajo agitación se dejan afluir a 60 partes de ácido oxorhídrico al 30%, luego se diazoan a -5° con 25 partes de solución de nitrito sódico 4n y se filtra claro.

10. Por otra parte se disuelven en frío 50,0 partes de 3"-trifluometilanilida del ácido 4-metoxi-3-(2'-hidroxi-3'-nâftoil)-aminobenzoico en una mezcla de 50 partes de butanol, 200 partes de monoetiléter de etilenglicol y 100 partes de lejía de sosa al 30%. Las dos soluciones, en caso de necesidad tras dilución con agua, se suministran continuamente en tales proporciones de dosis a una tobera de mezcla, que allí hace coincidir dosis equimolares de los componentes diazoico y de copulación. La copulación se efectúa inmediatamente. Mediante regulación de la entrada de las soluciones se cuida de que el valor del pH en la tobera de mezcla se halle entre 4,5 y 6,0. La temperatura se puede hallar entre 35 y 40°. Esta se regula mediante adición de agua a las soluciones de los componentes. La suspensión de colorante originada se filtra y se lava el residuo del filtro; luego se diluye por último con una mezcla, que consta de 20 partes de agua, 120 partes de monoetiléter de etilenglicol y 100 partes de o-diclorobencena y se filtra a unos 100°. El residuo se lava primero con Cellosolve, luego con metanol, y por último con agua y se seca en vacío, de 70 a 80°. El colorante obtenido en buen rendimiento corresponde en matiz, pureza, dispersión fina y propiedades de solidez al producto obtenido de acuerdo con la tabla ejemplo 29.

319744



- Una dispersión fina especialmente buena del colorante y condiciones de copulación especialmente adecuadas se obtiene, al ceder a la solución de los componentes diazocicos y/o de los componentes de copulación, un humectante aniónico o no ionógeno, por ejemplo la sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico.
- 5.

EJEMPLO 6.

- 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado,  
10. 35 partes de ftalato dioctílico y 0,2 partes del colorante obtenido de acuerdo con el ejemplo 1, párrafo 2, se deslíen conjuntamente y luego se laminan en vaiven durante 7 minutos a 140° sobre una calandria de dos rodillos. Se obtiene una lámina teñida de color naranja de muy buena solidez a la luz y a la migración.

= . =



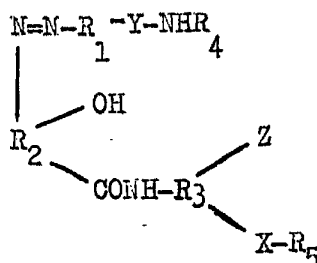
310744

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° 3621/64 del 20 de marzo de 1964 y N° 1662/65 del 8 de febrero de 1965, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de pigmentos monoazoicos, de la fórmula

10.



15.

en la que

20.

$R_1$  significa un radical bencénico, que muestra un grupo nitro en posición orto al grupo azo,

$R_2$  significa un radical naftalínico, en el que los grupos azo, oxide amida de ácido carboxílico se hallan en posición 1,2,3,

25.

$R_3$  significa un radical bencénico,

$R_4$  y  $R_5$  significan radicales arílicos,

310744



X significa un grupo de amida de ácido carboxílico o de ácido sulfónico,

Y significa un grupo -CO- o -SO<sub>2</sub>- y

Z significa un átomo de hidrógeno o un grupo de la fórmula -X-R<sub>5</sub>,

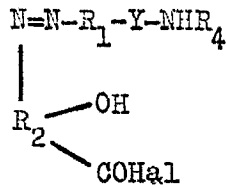
5.

caracterizado porque

a) se condensa un haluro de ácido carboxílico de colorante

10. azoico, exento de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, y de la fórmula.

15.



20.

en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> e Y tienen la significación indicada, y R<sub>2</sub> significa un radical naftalínico, en el que

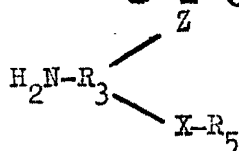
25.

los grupos azo, oxi, y de haluro de ácido carboxílico se hallan en posición 1,2,3,

con una monoamina exenta de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, de la fórmula



310744



5.

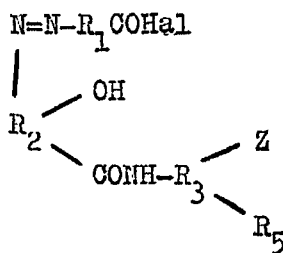
en la que

$\text{R}_3$ ,  $\text{R}_5$ , X e Y tienen la significación arriba indicada,

10.

o  
b) se condensa un haluro de ácido monocarboxílico de colorante azoico, exento de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, de la fórmula

15.



20.

25.

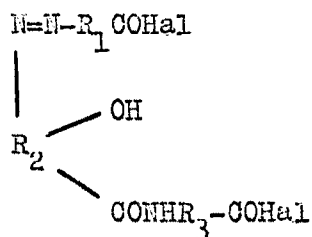
con una arilamina exenta de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, en especial un aminobenceno, o



# 310744

c) se condensa en la proporción molar 1:2, un haluro de ácido dicarboxílico de colorante azoico exento de grupos ácidos que se hacen solubles en agua, de la fórmula

5.



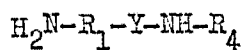
10.

con una arilamina, o

15.

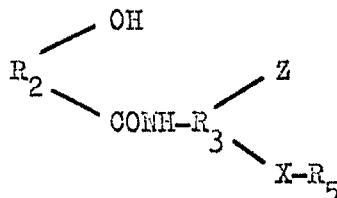
d) se copula el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

20.



con un naftol de la fórmula

25.

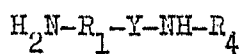




o,

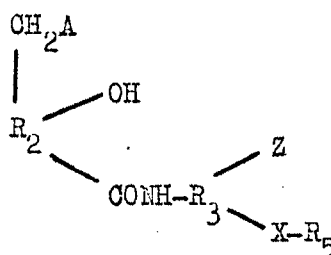
e) se copula el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

5.



10. con un naftol de la fórmula

15.



20.

en la que

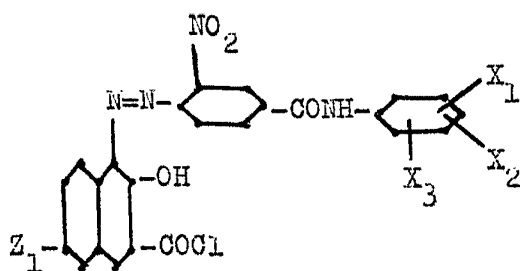
A significa el radical de una amina y  
 $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_5, \text{X}$  y  $\text{Z}$  tienen la significación indicada.

25.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación, 1, caracterizado porque un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula



5.



en la que

10.

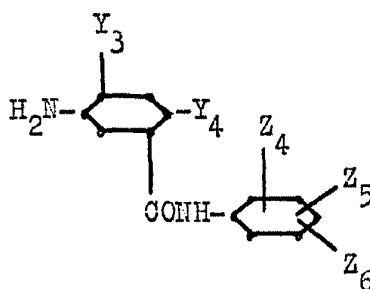
$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significan átomos de hidrógeno, o de halógenos, grupos alquilo, alcoxi, trifluometilo, ciano o de éster de ácido carboxílico,

$Z_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxi,

15.

se condensa con una amina de la fórmula

20.



25.

en la que

$Y_3$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquilo, alcoxi o un grupo acilamino alifático,



744

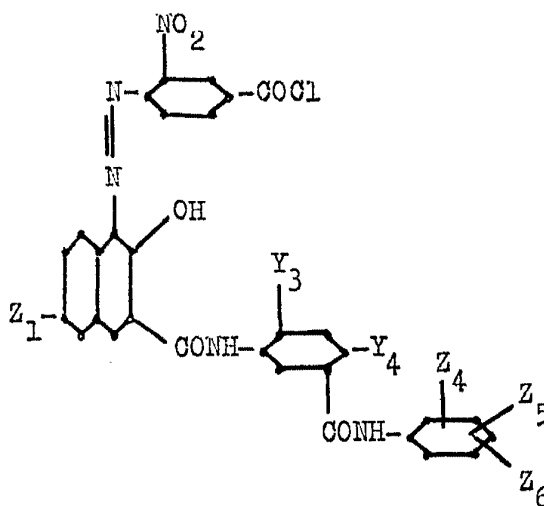
- 5.  $Y_4$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxi,
- $Z_4$  y  $Z_5$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo, alcoxi, fenoxi, nitro, trifluorometilo, ciano, de éster y de amida de ácido carboxílico y
- 10.  $Z_6$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquilo, alcoxi, un grupo acetilo o benzilamino o un grupo de amida o de éster de ácido carboxílico.

3. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula

15.

20.

25.



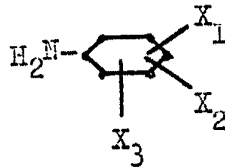
en la que

$Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Z_4$ ,  $Z_5$  y  $Z_6$  tienen la significación indicada,



se condensa con un aminobenceno de la fórmula

5.



10.

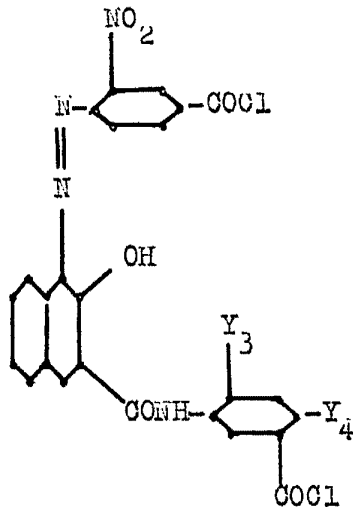
en la que

$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  tienen la significación indicada.

15.

4. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque un cloruro de ácido dicarboxílico de la fórmula

20.



25.



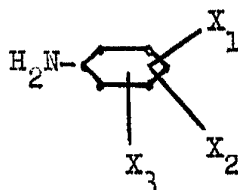
310744

en la que

$Y_3$  e  $Y_4$  tienen la significación indicada,

5. se condensa en la proporción molar 1:2 con un aminobenceno de la fórmula

10.



en la que

15.

$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  tienen la significación indicada.

5. Procedimiento para la preparación de pigmentos monoazoicos.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 49 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 de marzo de 1965.

p. a.

JAIME ISERN

p. p.