

Case 5490/B

314633



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS COLORANTES
MONOAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME
residente en BASILEA (Suiza).

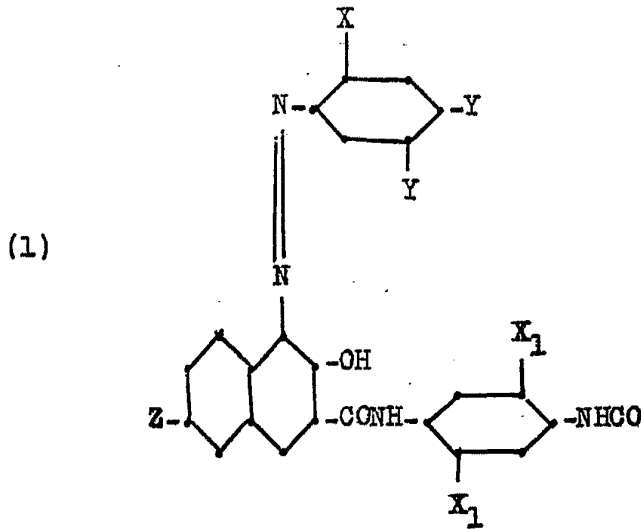
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a pigmentos colorantes
monazoicos de la fórmula



314633



10. en que

X significa un átomo de halógeno o un grupo alquilo, alcoxi o nitro,

una Y significa un átomo de halógeno o un grupo alquilo, alcoxi o nitro, mientras la otra significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo,

15.

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxi,

y ambas X₁ significan átomos de halógeno o grupos alquilo o alcoxi.

20.

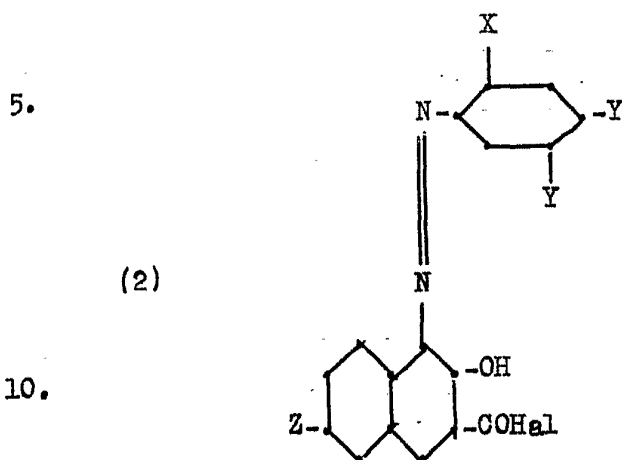
Dado que los colorantes de este invento son pigmentos, quedan excluidos, como es lógico, los grupos acuosolubilizantes, y en particular los grupos acuosolubilizantes ácidos, como los grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico.



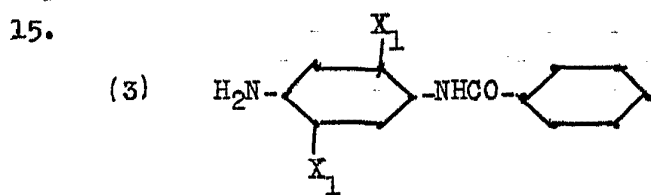
314633

Se llega a los nuevos colorantes:

a) si se condensa un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

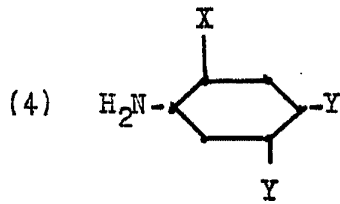


con una amina de la fórmula

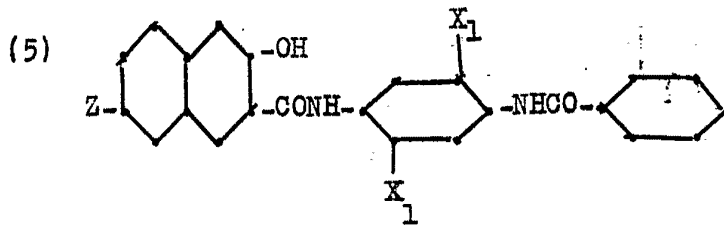


20. o bien

b) si se copula un compuesto diazoico de una amina de la fórmula



5. con un naftol de la fórmula



10.

Para la modalidad a) de realización del procedimiento de este invento se emplean, de preferencia, los cloruros de ácido carboxílico. Los correspondientes ácidos carboxílicos se obtienen copulando el compuesto diazoico de una amina de la fórmula (4) con ácido 2,3-hidroxinaftoico, ácido 2-hidroxi-6-bromo-3-naftoico y ácido 2-hidroxi-6-metoxi-3-naftoico.

A título de componentes diazoicos cabe citar las aminas siguientes:

20. 2-cloro-4-metilanilina,
2-cloro-4-metoxianilina,



314633

- 2-cloro-4-nitroanilina,
- 2,4-dicloroanilina,
- 2,5-dicloroanilina,
- 2,5-dibromoanilina,
- 5. 2-cloro-5-metilanilina,
- 2-cloro-5-metoxianilina,
- 2-cloro-5-nitroanilina,
- 2,4-dimetilanilina,
- 2-metil-4-cloroanilina,
- 10. 2-metil-4-metoxianilina,
- 2-metil-4-nitroanilina,
- 2-metil-5-cloroanilina,
- 2-metil-5-metoxianilina,
- 2-metil-5-nitroanilina,
- 15. 2-metoxi-4-cloroanilina,
- 2-metoxi-4-metilanilina,
- 2-metoxi-4-nitroanilina,
- 2-metoxi-5-cloroanilina,
- 2-metoxi-5-metilanilina,
- 20. 2-metoxi-5-nitroanilina,
- 2-nitro-4-cloroanilina,
- 2-nitro-4-metilanilina,
- 2-nitro-4-metoxianilina,
- 2,4-dinitroanilina,
- 25. 2-nitro-5-cloroanilina,



314633

2-nitro-5-metilánilina,
2-nitro-5-metoxianilina y
2-metoxi-4-cloro-metilánilina.

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico
5. obtenidos se tratan con agentes capaces de convertir los
ácidos carboxílicos en sus haluros, por ejemplo en los clo-
ruros o bromuros; así, en particular, con haluros de fós-
foro, como pentabromuro de fósforo o tricloruro o penta-
cloruro de fósforo, con oxihaluros de fósforo y, preferen-
10. temente, con cloruro de tionilo.

El tratamiento con tales agentes halogenantes
de ácidos se efectúa de conveniencia en disolventes orgáni-
cos indiferentes, como dimetilformamida, clorobencenos (por
ejemplo, mono- o di-clorobenceno), tolueno, xileno o nitro-
15. benceno, en el caso de los cinco últimos con eventual adi-
ción de dimetilformamida.

En la preparación de los haluros de ácido car-
boxílico es por lo general conveniente secar primetamente
los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o libe-
20. rarlos azeotrópicamente del agua por ebullición en un di-
solvente orgánico. Este secado azeotrópico puede, si se
quiere, realizarse inmediatamente antes del tratamiento
con los agentes halogenantes de ácidos.

Los cloruros de ácido carboxílico de colorante
25. azoico obtenidos se condensan con monoaminas de la fórmula



314633

(3) en que las X_1 tienen el significado que se ha expuesto antes.

A título de ejemplos cabe citar las aminas siguientes:

- 2,5-dicloro-4-benzoilamino-anilina,
- 5. 2,5-dimetil-4-benzoilamino-anilina y
- 2,5-dimetoxi-4-benzoilamino-anilina.

La condensación entre los haluros de ácido carboxílico del tipo mencionado al principio y las aminas se efectúa convenientemente en medio anhidro. En estas

10. condiciones, la condensación se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad, aún a temperaturas que se hallan dentro de la gama de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobenceno y análogos.

15. Para acelerar la reacción se recomienda en general emplear un agente aceptor 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

20. conveniente segregar primeramente los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede renunciarse, sin perjuicio, a la separación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación inmediatamente después de la preparación de los cloruros de ácido

25. carboxílico.



314633

Según la modalidad b) de realización del procedimiento de este invento, se llega a los nuevos colorantes si se copula el compuesto diazoico de una amina de la fórmula (4) con un naftol de la fórmula (5).

5. La copulación se produce mediante la adición gradual de la solución acuosoalcalina del componente de copulación a la solución ácida de la sal de diazonio. La cantidad de hidróxido alcalino que ha de emplearse para la solución del componente de copulación se mide de conveniencia de modo que baste para la neutralización del ácido mineral que se libera de la sal de diazonio durante la copulación. Esta se realiza convenientemente con un pH de 4 a 6. El pH se ajusta ventajosamente mediante la adición de un amortiguador o tampón. En concepto de amortiguadores entran
10. en consideración, por ejemplo, las sales (en particular las alcalinas) del ácido fórmico, del ácido fosfórico o, sobre todo, del ácido acético. La solución alcalina del componente de copulación contiene de conveniencia un agente humectante, dispersante o emulgente, por ejemplo un sulfonato de aral-
15. quilo, como el sulfonato de dodecílbenzenc o la sal sódica del ácido 1,1'-naftilmetansulfónico, productos de la poli-condensación de óxido de alquilen o, como el producto de la actuación del óxido de etileno sobre el p-terciocetilfenol, y asimismo ésteres alquílicos de sulforricinoleatos, por
20. ejemplo sulforricinoleatos de n-butilo. La dispersión del componente de copulación puede contener también, ventajosa-
- 25.



314633

- mente, coloides protectoras, por ejemplo metilcelulosa o pequeñas cantidades de disolventes orgánicos inertes, insolubles o difícilmente solubles en agua, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos o nitrobenceno, y también hidrocarburos halogenados alifáticos, como por ejemplo tetracloruro de carbono o tricloroetileno, lo mismo que disolventes orgánicos miscibles con el agua, como acetona, metiletilcetona, metanol, etanol
- 5.
10. o isopropanol.

- La copulación puede efectuarse también, ventajosamente, procediendo a combinar de manera continua una solución ácida de la sal de diazonio con una solución alcalina del componente de copulación, en una boquilla mezcladora, con lo cual se produce una copulación inmediata de los componentes. Hay que procurar que el componente diazoico y el componente de copulación se hallen en la boquilla mezcladora en cantidades equimoleculares, y en tal caso resulta ventajoso un pequeño exceso del componente de copulación.
- 15.
20. Esto se logra de la manera más sencilla controlando el pH del líquido en la boquilla mezcladora. También hay que procurar que en la boquilla mezcladora se produzca una intensa turbulencia de las dos soluciones. La dispersión de colorante originada se retira continuamente de la boquilla mezcladora y el colorante se separa por filtración.
- 25.



- Los nuevos colorantes constituyen valiosos pigmentos que pueden emplearse para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, y asimismo para la preparación de barnices coloreados o formadores de barnices, soluciones o productos de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno y el poliacrilonitrilo, goma, caseína, silicona y resinas de silicona. También se los pueda emplear ventajosamente para la elaboración de lápices de colores, preparados cosméticos o placas laminadas.
- 5.
 - 10.
 - 15.

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 señaladas en grados centígrados.

- 20.



314633

EJEMPLO 1

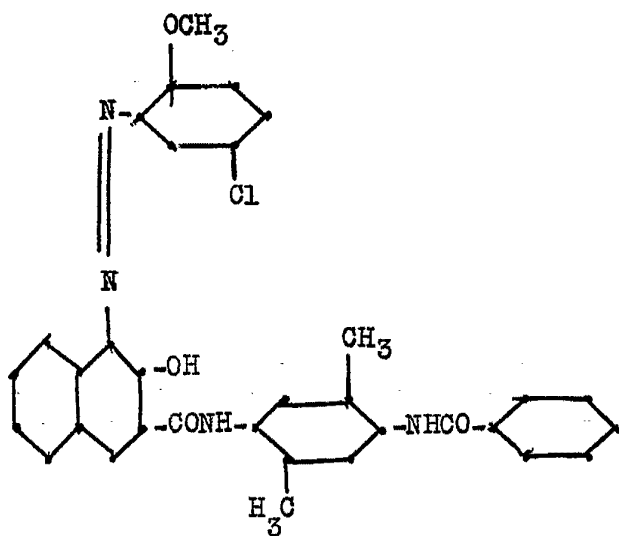
53,0 partes del colorante que se obtiene por copulación de 5-cloro-2-metoxi-1-aminobenceno (diazado en ácido clorhídrico acuoso y nitrito sodico) con ácido 2,3-oxinaftoico se calientan durante una hora, a temperatura de 110 a 115° y agitando, en mezcla con 500 partes de ortodichlorobenceno, 25 partes de cloruro de tionilo y 2,5 partes de dimetilformamida. Despues de enfriada la mezcla reaccional, se aísla por filtración el cloruro de ácido monocarboxílico del colorante, homogéneamente cristalino, se le lava con o-dichlorobenceno frío y con benceno y se le seca en vacío a temperatura de 50 a 60°.

6,75 partes de este cloruro se calientan durante 14 horas a temperatura de 140 a 145° en mezcla con 4,5 partes de 2,5-dimetil-4-benzoilaminoanilina y 400 partes de o-dichlorobenceno. A continuación se filtra en caliente el pigmento cristalino, difícilmente soluble, se le lava con ortodichlorobenceno caliente, con alcohol hirviente y con agua caliente y se le seca en vacío a temperatura de 70 a 80°.

20. El colorante obtenido, de la fórmula



5.



10. constituye un pigmento rojo, difícilmente soluble hasta insoluble en los disolventes ordinarios y que tinte las hojas de cloruro de polivinilo, así como los barnices, con tonos rojos de excelente solidez a la luz, la migración y el sobrelaqueado.

15. De manera correspondiente a como se ha descrito en los párrafos primero y segundo, los ácidos monocarboxílicos de colorante azoico obtenibles a partir de los componentes diazoicos mononucleares de la columna I y los componentes de copulación de la columna II de la tabla que sigue pueden hacerse reaccionar, pasando por los cloruros de ácido monocarboxílico de colorante monoazoico, con 1 mol de las monoaminas aromáticas binucleares indicadas en la columna III. La columna IV designa el matiz tintóreo de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento.



	I	II	III	IV	
5.	1	2,5-dicloro-anilina	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	2,5-dimetil-4-benzoil aminoanilina	rojo
	2	5-nitro-2-metoxianilina	"	2,5-dicloro-4-benzoil aminoanilina	violado rojizo
10.	3	"	"	2,5-dimetoxi-4-benzoil aminoanilina	pardo
	4	4-nitro-2-metoxianilina	"	2,5-dimetil-4-benzoil aminoanilina	rojo azulado
15.	5	5-nitro-2-metilanilina	"	2,5-dicloro-4-benzoil aminoanilina	rojo
	6	"	"	2,5-dimetil-4-benzoil aminoanilina	"
	7	5-cloro-2-metilanilina	"	"	escarlata
20.	8	4-metoxi-2-nitroanilina	"	"	rojo azulado
	9	2,5-dicloro-anilina	ácido 2-hidroxi-6-bromo-3-naftoico	"	"
25.	10	"	ácido 2-hidroxi-6-metoxi-3-naftoico	"	burdeos



E J E M P L O 2

Se diazoan de la manera ordinaria 7,9 partes de 5-cloro-2-metoxi-1-aminobenceno con ácido clorhídrico acuoso, hielo y nitrito sódico.

5. Por otra parte, se disuelven 21,5 partes de 2,5-dimetil-1-(2'-hidroxi-3'-naftoilemino)-4-benzoilamino-benceno en 50 partes de etanol, 10 partes de lejía de sosa cáustica al 30 %, 200 partes de agua y 100 partes de éter monoetílico de etilenglicol. Se agrega a la solución 1 parte
10. del producto de la condensación de 8 moles de óxido de etileno con 1 mol de p-terciocetilfenol y a continuación se precipita el naftol con 70 partes de ácido acético glacial y agitando bien. Se copula por adición de la solución diazoica que se ha descrito en el primer párrafo, manteniendo un pH
15. de 3 a 4 y una temperatura de 35 a 40°, y para terminar la copulación se agita a esta misma temperatura durante 2 horas, se ajusta la suspensión de pigmento originada a acidez congo mediante la adición de ácido clorhídrico y se filtra. Se lava con agua caliente hasta que ya no se perciben en el filtrado
20. más iones de cloro y, después de secar a temperatura de 80 a 90°, en vacío, se obtiene con buen rendimiento el colorante pigmentario rojo de la fórmula según el Ejemplo 1, el cual tiñe los plásticos, como el cloruro de polivinilo, y los barnices con tonalidades de tojo escarlata que tienen buena
25. solidez a la migración, al sobrelaqueado y a la luz.

314633



EJEMPLO 3

Se agitan conjuntamente 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del colorante obtenido según el segundo párrafo del Ejemplo 1 y luego se lamina en vaivén en una calandria de dos rodillos, a 140°, durante 7 minutos. Se obtiene una hoja teñida de rojo, de muy buena solidez a la luz y a la migración.



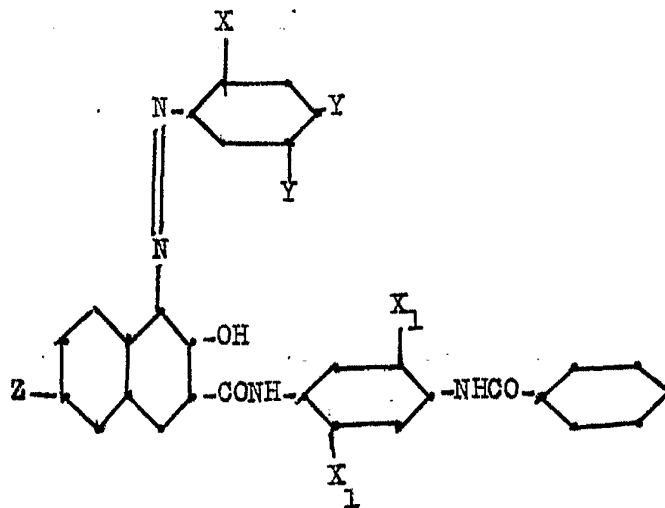
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas 8415/64 del 26.6.64 y 7533/65 del 31.5.65, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

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

10.



15.

en que

20. X significa un átomo de halógeno o un grupo alquilo,

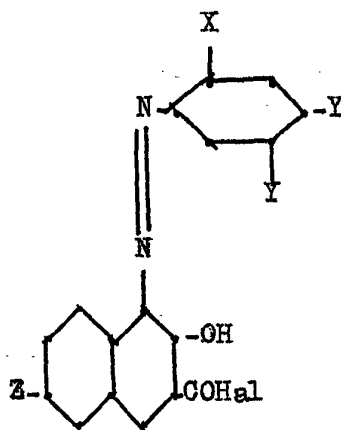


- alcoxi o nitro
- una Y significa un átomo de halógeno o un grupo alquilo, alcoxi o nitro, mientras la otra significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo,
5. Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxi y
- ambas X_1 significan átomos de halógeno o grupos alquilo o alcoxi,

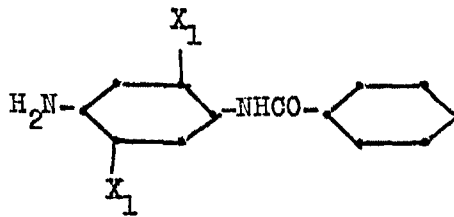
caracterizado por:

10. a) condensarse un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

15.



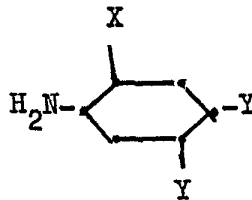
20. con una amina de la fórmula



5. o bien

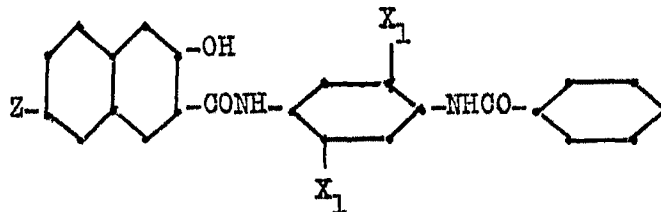
b) copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula

10.



con un naftol de la fórmula

15.



20.

2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos de la fórmula que se ha indicado en los que Z significa un átomo de hidrógeno

314633



1965

3. Procedimiento para la preparacion de pigmentos colorantes monoazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 de Junio de 1965

P.a.

JAIME ISERN

P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Jaime Isern', written over a horizontal line.