

325022



Case 5670/E

325022

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

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

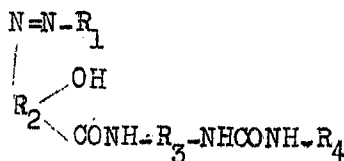
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos
pigmentos colorantes monoazoicos, de la fórmula

5.

1)



en la que

R_1 significa un radical bencénico (eventualmente,
substituido),

10.

BAD ORIGINAL

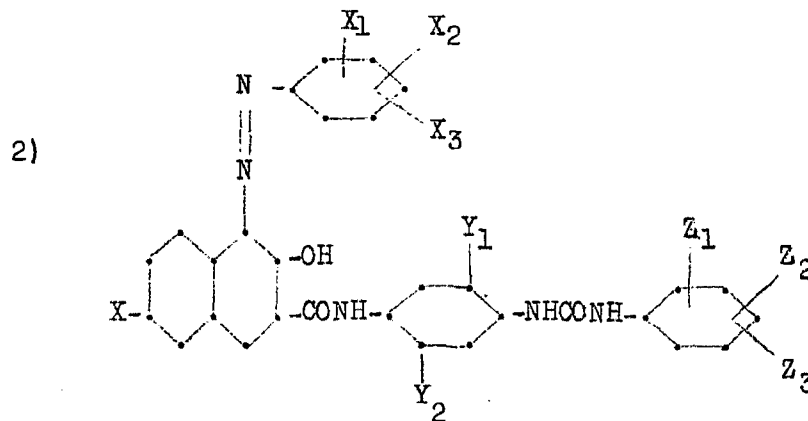


325022

5. R_2 significa un radical naftalínico en el que los grupos azo, hidroxilo y carbonamido se hallan en posición 1,2,3,
 R_3 significa un radical fenilénico y
 R_4 significa un radical arílico, alquílico o aralquílico.

Particular interés tienen los colorantes de la fórmula

10.



en la que

20. X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxilo,
 X_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,
 X_2 y X_3 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, fenoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo, acilamino alifático, carbamido o trifluorometilo,
25.



325022

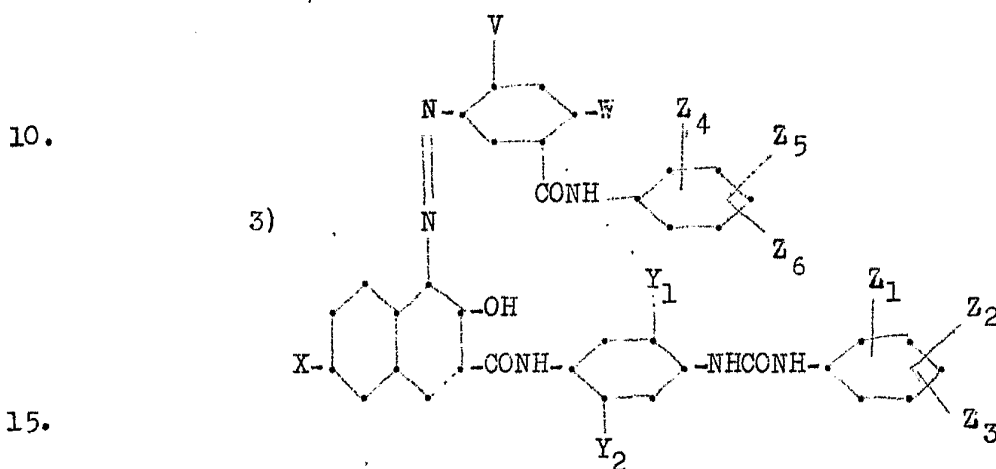
Y_1 e Y_2 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, trifluorometilo o alcoxilo,

Z_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno y

Z_2 y Z_3 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos

5. de alquilo, alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo, acilamino alifático o trifluorometilo,

o los colorantes de la fórmula



en la que

V significa un átomo de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo o carboalcoxilo,

20.

W y Z_4 significan átomos de hidrógeno o de halógeno,

Z_5 y Z_6 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo o trifluorometilo, mientras que

25.

Y_1 , Y_2 , Z_1 , Z_2 y Z_3 tienen el significado ya expuesto.



325022

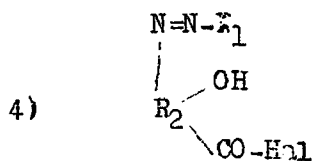
Dado que los colorantes de este invento son pigmentos, quedan excluidos, como es natural, los grupos hidrosolubilizantes, en particular los grupos hidrosolubilizantes ácidos, como los grupos de ácido sulfónico o de ácido carboxílico.

5.

Se llega a los nuevos colorantes si:

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

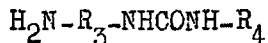
10.



en la que

15.

R_1 y R_2 tienen el significado expuesto antes, con una monoamina de la fórmula



en la que

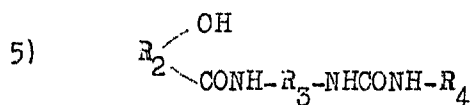
20.

R_3 y R_4 tienen el significado expuesto antes, o bien

b) se copula un aminobenceno, diazoado, con un nafte-
no de la fórmula



325022

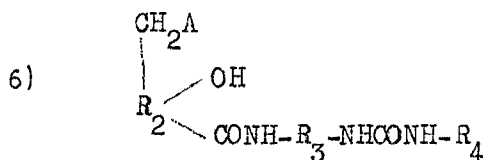


o bien

5.

c) se copula un aminobenceno, diazoado, con un nafteno de la fórmula

10.



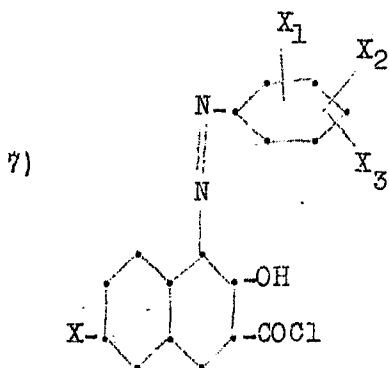
en la que

15.

A significa el radical de una amina, mientras que R_2 , R_3 y R_4 tienen el significado ya expuesto.

Se llega a colorantes sumamente valiosos si se condensa un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula

20.



25.



325022

en la que

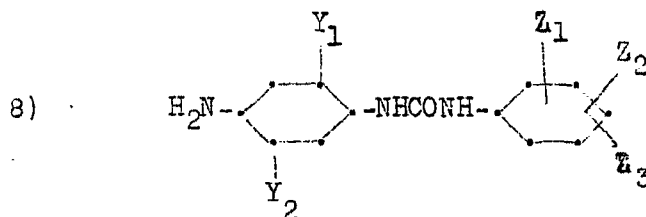
X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxilo,

X₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,

5. X₂ y X₃ significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, fenoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo, carbamido, acilamino alifático o trifluorometilo,

con una amina de la fórmula

10.



15.

en la que

Y₁ e Y₂ significan un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo,

Z₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, mientras que

20.

Z₂ y Z₃ significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo, acilamino alifático o trifluorometilo.

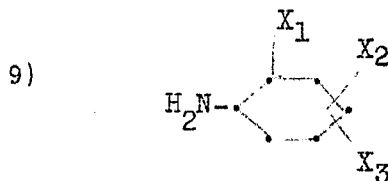
Los ácidos carboxílicos que forman la base de los haluros se obtienen por copulación del compuesto dia-

25.

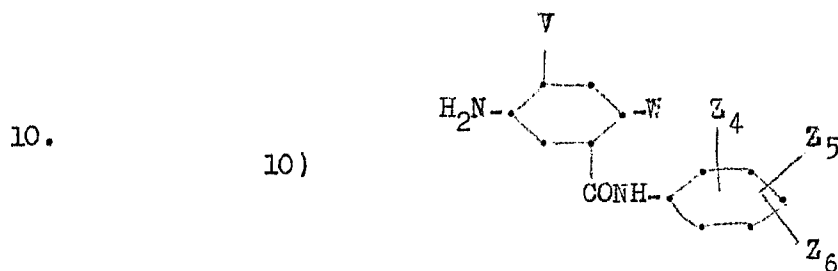
zoico de un aminobenceno, en particular de uno de la fórmula



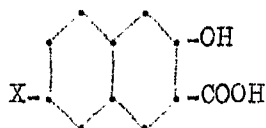
325022



5. o de uno de la fórmula



15. con un ácido 2,3-hidroxinaftoico, en particular uno de la fórmula



20. en la que

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alcoxilo.

Como ejemplos de aminobencenos de la fórmula

25. 9) cabe citar los siguientes:

325022



Anilinas, y en particular anilinas halogenadas como:

- 2-, 3- o 4-cloroanilina,
- 3,4-dicloroanilina,
- 2,3-dicloroanilina,
- 5. 2,4-dicloroanilina,
- 2,5-dicloroanilina,
- 2,6-dicloroanilina,
- 2,4,5-tricloroanilina,
- 2,4,6-tricloroanilina,
- 10. 2-, 3- o 4-bromoanilina,
- 2,4-dibromoanilina,
- 2,5-dibromoanilina,
- 2-metil-5-cloroanilina,
- 2-metil-4-cloroanilina,
- 15. 2-metil-3-cloroanilina,
- 2-cloro-5-trifluorometilanilina,

y asimismo nitroanilinas como:

- 2-, 3- y 4-nitroanilina,
- 4-cloro-2-nitroanilina,
- 20. 2-cloro-4-nitroanilina,
- 4-metil-3-nitroanilina,
- 2,4-dimetil-3-nitroanilina,
- 2-metil-5-nitroanilina,
- 25. 2-metil-4-nitroanilina,

325022



lo mismo que alcoxi- y fenoxi-anilinas, como:

- 2- y 4-metoxianilina,
- 2- y 4-etoxianilina,
- 3-cloro-4-metoxianilina,
- 5. 2-metoxi-5-hidroxianilina,
- 2-metoxi-5-cloroxianilina,
- 2-metoxi-5-trifluorometiloxianilina,
- éter 2-amino-4-trifluorometil-4'-cloro-difenílico,
- 2-nitro-4-etoxianilina,
- 10. 2-metoxi-4-cloro-5-metiloxianilina,
- éter 2-amino-4-cloro-difenílico,
- éter 2-amino-2,4-dicloro-difenílico,
- éter 2-amino-4,4'-dicloro-difenílico

- y también
- 15. éster metílico de ácido 1-amino-2-carboxílico,
- éster metílico de ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico,
- éster metílico de ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico,
- éster metílico de ácido 2-amino-5-nitrobenzoico,
- 20. éster metílico de ácido 1-amino-2-metil-bencen-5-carboxílico,
- metilamida de ácido 1-amino-2-cloro-bencen-5-carboxílico y
- éter 2-amino-4-trifluorometil-difenílico.

25. Como ejemplos de aminobencenos de la fórmula

10) cabe citar:

325022



- 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
- 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- 2'-cloro-5'-carbometoxianilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
5. 3'-cloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- 3'-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
10. 3',5'-bis-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- 2',4',5'-tricloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- 2',5'-dicloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,
15. 2',4'-dicloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,
- 3'-trifluorometilanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,
- 3'-cloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,
- 3'-trifluorometilanilida de ácido 5-amino-4-metoxi-2-clorobenzoico,
20. 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
- 3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
- 3'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
25. 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,



325022

- 11 -

- 2',4',5'-tricloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
anilida de ácido 4-carbometoxi-3-aminobenzoico,
3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
5. 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-carboetoxi-3-aminobenzoico,
3',5'-bis-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
10. 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
2',5'-dimetoxi-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico y
2',5'-dimetil-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico.
- 15.

- Los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenidos se tratan con agentes capaces de transformar ácidos carboxílicos en sus haluros (por ejemplo, cloruros o bromuros); así, en particular, con haluros de fósforo (como el pentabromuro fosfórico o el tricloruro o pentacloruro fosfórico), oxihaluros de fósforo y, preferentemente, con cloruro de tionilo.
- 20.

- El tratamiento con tales agentes halogenadores de ácido se efectúa apropiadamente en disolventes orgánicos indiferentes, como dimetilformamida, clorobencenos, por
- 25.

325022



ejemplo, mono- o di-clorobenceno, tolueno, xileno o nitro-benceno, en el caso de los cinco últimos eventualmente con adición de dimetilformamida.

- En la síntesis de los haluros de ácido carboxílico es por lo general conveniente secar primeramente los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o exonerarlos de agua azeotrópicamente por ebullición en un disolvente orgánico. Este secado azeotrópico puede efectuarse, si se quiere, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes halogenadores de ácidos.

Los cloruros de ácido carboxílico de colorante azoico obtenidos se condensan preferentemente con monoaminas de la fórmula 8). Como ejemplos cabe citar las aminas siguientes:

15. 4-amino-difenilurea,
4-amino-4'-cloro-difenilurea,
4-amino-4'-metil-difenilurea,
4-amino-4'-metoxi-difenilurea,
20. 4-amino-2-metil-difenilurea,
4-amino-3-metil-difenilurea,
4-amino-2-cloro-difenilurea,
4-amino-2,5-dimetil-difenilurea,
4-amino-2,5-dimetil-4'-cloro-difenilurea,
4-amino-2,5,4'-trimetil-difenilurea,
25. 4-amino-2,5-dicloro-difenilurea,



- 4-amino-2-5-4'-tricloro-difenilurea,
- 4-amino-2-metil-5-cloro-difenilurea,
- 4-amino-2-metoxi-5-cloro-difenilurea,
- 4-amino-2-metoxi-5,4'-dicloro-difenilurea,
- 5. 4-amino-2,5-dicloro-4'-metoxi-difenilurea,
- 4-amino-2,4'-dicloro-difenilurea,
- 4-amino-2-cloro-3'-trifluorometil-difenilurea,
- 4-amino-2,5-dimetil-2'-metoxi-4'-cloro-difenilurea,
- 4-amino-2,5-dimetil-fenil-alfa-naftil-urea,
- 10. 4-amino-2,5-dicloro-fenil-beta-naftil-urea,
- 4-aminofenil-alfa-naftil-urea,
- 4-amino-2-metilfenil-alfa-naftil-urea,
- 4-amino-2,5-dimetil-3'-cloro-difenilurea,
- 4-amino-2,5-dimetil-4'-metoxi-difenilurea,
- 15. 4-amino-2,5-dimetil-4'-metil-difenilurea,
- 4-amino-2,5-dicloro-3'-cloro-difenilurea,
- 4-amino-2,5-dicloro-4'-metil-difenilurea,
- 4-amino-5-metoxi-2-cloro-difenilurea,
- 3-amino-4,2'-dicloro-5'-trifluorometil-difenilurea,
- 20. 3-amino-4,2'-dicloro-5'-carbometoxi-difenilurea,
- 3-amino-4,2',5'-tricloro-difenilurea,
- 4-amino-3'-trifluorometil-difenilurea,
- 4-amino-2'-cloro-5'-trifluorometil-difenilurea,
- 4-amino-2'-cloro-5'-carbometoxi-difenilurea,
- 25. 4-amino-2',5'-dicloro-difenilurea,

325022



- 14 -

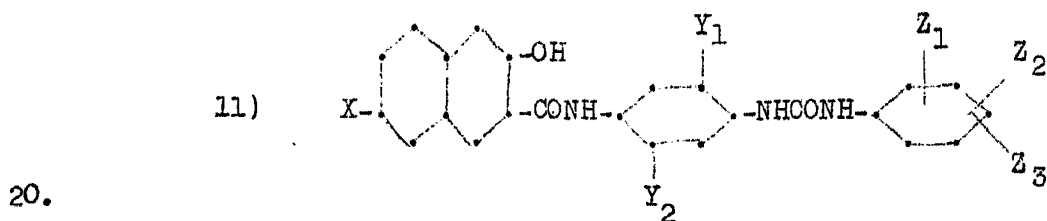
- 4-amino-4'-metoxi-difenilurea,
4-amino-4'-acetil-amino-difenilurea,
4-amino-4'-carbometoxi-difenilurea,
4-amino-2',4'-dicloro-difenilurea,
5. 4-amino-2,5-dimetoxi-difenilurea,
4-amino-2,5-dimetoxi-4'-cloro-difenilurea,
4-amino-2,5-dimetilfenil-bencilurea,
4-aminofenil-bencil-urea,
4-aminofenil-butil-urea,
10. 4-aminofenil-metil-urea,
4-amino-5-cloro-2-metoxi-4'-acetilamino-difenilurea,
4-amino-2,5-dimetil-4'-acetilamino-difenilurea,
4-amino-5-cloro-2-metoxifenil-metil-urea,
4-amino-2,5-dimetilfenil-metil-urea,
15. 4-amino-2,5-diclorofenil-metil-urea,
4-amino-2',4',5-tricloro-2-metoxi-difenilurea y
4-amino-2-metilfenil-metil-urea.

- La condensación entre los haluros de ácido
20. carboxílico del tipo mencionado al principio y las aminas
se efectúa apropiadamente en medio anhidro. En estas con-
diciones, la condensación se desarrolla por lo general
con sorprendente facilidad, aún a temperaturas que se ha-
llan en el intervalo de ebullición de los disolventes or-
gánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el
25. diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobenzono y ané-



- logos. Para acelerar la reacción se recomienda por lo general emplear un agente aceptor de ácido, como acetato sódico anhidro o piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría se obtienen con muy buen rendimiento y en estado de pureza. Conviene segregar primeramente los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos se puede renunciar sin detrimento a la segregación de los cloruros de ácido y proceder a la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.

- Según la modalidad de realización b) del procedimiento de este invento, se llega a los nuevos colorantes si se copula un aminobenceno diezado, en particular uno de las fórmulas 9) ó 10), con un nafteno de la fórmula 5), en particular uno de la fórmula



en la que

X, Y₁, Y₂, Z₁, Z₂ y Z₃ tienen el significado ya expuesto.

- La copulación se produce por adición gradual de la solución acuosa alcalina de los componentes de copula-

25.



325022

- 16 -

- ción a la solución ácida de la sal de diazonio. La cantidad de hidróxido alcalino que se ha de emplear para la solución de los componentes de copulación se mide apropiadamente de modo que baste para la neutralización del ácido mineral que se libera de la sal de diazonio en la copulación. Esta se realiza convenientemente con un pH de 4 a 6. El pH se ajusta ventajosamente con la adición de un amortiguador. En concepto de amortiguadores entran en consideración, por ejemplo, las sales; en particular las sales alcalinas del ácido fórmico, del ácido fosfórico o, sobre todo, del ácido acético. La solución alcalina de los componentes de copulación contiene de conveniencia un agente humectante, dispersante o emulgente, por ejemplo un sulfonato de aralquilo (como el sulfonato de dodecílbenzeno o la sal sódica del ácido 1,1'-naftilmetansulfónico), productos de policondensación de óxidos de alquilonos (como el producto de la acción de óxido de etileno sobre p-terciocetilfenol) y asimismo ésteres alquílicos de sulforricinolatos, por ejemplo sulforricinolato de n-butilo. La dispersión de los componentes de copulación puede contener también ventajosamente coloides protectores (por ejemplo, metilcelulosa) o cantidades pequeñas de disolventes orgánicos insolubles en agua o de difícil solubilidad en agua (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados, o nitrados, como el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, los diclorobencenos o el nitrobenzeno, así como hidrocarburos
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

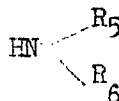


halogenados alifáticos, por ejemplo tetracloruro de carbono o tricloroetileno), lo mismo que de disolventes orgánicos miscibles con el agua, como acetona, metiletilcetona, metanol, etanol o isopropanol.

5. La copulación puede efectuarse también ventajosamente uniendo de manera continua, en una tobera mezcladora, una solución ácida de la sal de diazonio con una solución alcalina de los componentes de copulación, lo que hace que se produzca una copulación instantánea de los componentes. Hay que procurar que el componente diazoico y el componente de copulación estén en la tobera mezcladora en cantidades equimoleculares, y en todo caso resulta ventajoso un pequeño exceso del componente de copulación. Esto se logra de la manera más sencilla graduando el pH del líquido en la tobera mezcladora. También hay que procurar que se produzca en la tobera mezcladora un intenso remolino de ambas soluciones. La dispersión de colorante que se origina se extrae continuamente de la tobera mezcladora y se separa por filtración el colorante.
- 10.
- 15.
20. Según la modalidad de realización c) del procedimiento de este invento, se llega a los nuevos colorantes si se copula un aminobenceno diazoado, en particular uno de la fórmula 9), con un nafteno de la fórmula 6) en la que A representa preferentemente el radical de una amina de la fórmula
- 25.



- 18 - 325022



5.

donde

R_5 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquí-
lico y

R_6 significa un radical alquílico,

10.

pudiendo también los radicales

R_5 y R_6 , junto con el átomo de nitrógeno, formar un ani-
llo heterocíclico.

15.

Como ejemplos cabe citar los radicales de metilami-
na, dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, pi-
rrolidina, piperidina o morfolina. Los compuestos
de la fórmula 6) pueden obtenerse por reacción de
los compuestos de la fórmula 5) con formaldehído y
una amina primaria o secundaria.

20.

En la copulación se disocia el radical $-\text{CH}_2\text{A}$ y
su lugar lo ocupa el grupo azoico. La copulación se efectúa
preferentemente en medio ácido.

25.

Los nuevos colorantes constituyen valiosos pig-
mentos, que pueden emplearse para las más diversas aplicacio-
nes pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida,
para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de
celulosa, o superpoliamidas y respectivamente superpoliureta-



- nos o poliésteres en la masa para hilar, así como para la preparación de barnices coloreados o formadores de barnices, soluciones o productos a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o 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. Asimismo pueden emplearse ventajosamente en la preparación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas laminadas.
- 5.
- 10.

- En comparación con los colorantes de la patente francesa 784.220, que en lugar del grupo ureido presentan un grupo benzoilamino, los colorantes obtenibles según este invento se distinguen por mejor solidez a la migración.
- 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 expresadas en grados centígrados.
- 20.

EJEMPLO 1

- 84 partes del colorante que se obtiene por copulacion con ácido 2,3-hidroxinaftoico de 5-trifluorometil-2-cloro-1-aminobenceno (disueldado en ácido clorhídrico acuoso y nitrito sódico) se calientan a 75-80°, durante 1 hora
- 25.



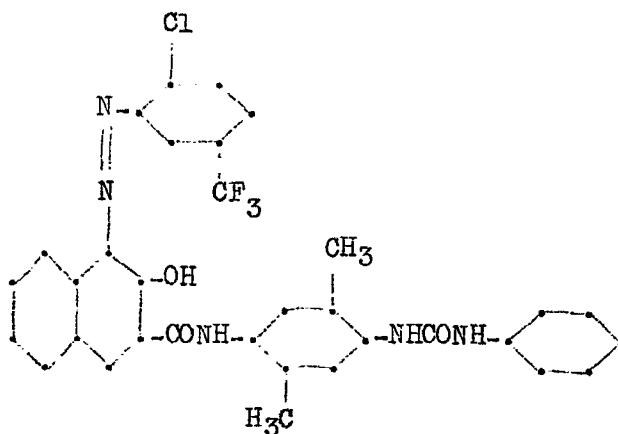
y con agitación, en mezcla con 1500 partes de benceno, 35 partes de cloruro de tionilo y 2 partes de dimetilformamida. Después del enfriamiento de la mezcla reaccional, se aisla por filtración el cloruro de ácido monocarboxílico del colorante, homogéneamente cristalino, se le lava con benceno

5. frío y se le seca en vacío a temperatura de 50 a 60°.

8,3 partes de este cloruro se calientan a 140-145° durante 12 horas en mezcla con 5,5 partes de N-(2,5-dimetil-4-amino)-fonil-N'-fenil-urea y 800 partes de o-diclorobenceno. A continuación se filtra en caliente el pigmento finamente cristalino y difícilmente soluble, se le lava con o-diclorobenceno caliente, con alcohol y con agua caliente y se le seca en vacío a temperatura de 70 a 80°. El colorante obtenido, de la fórmula

15.

20.



25.

constituye un pigmento rojo, insoluble hasta difícilmente soluble en los disolventes usuales y que tiñe las hojas de



cloruro de polivinilo, así como los barnices, con excelentes tonalidades de rojo escarlata, sólidas a la luz, a la migración y al sobralequeado.

- De manera correspondiente a como se ha descrito en los párrafos 1 y 2, 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, pasando por los cloruros de ácido monocarboxílico de colorante monoazoico, hacerse reaccionar con 1 mol de las monaminas aromáticas, provistas de grupos de urea, que se indican en la columna III. La columna IV designa el matiz de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento.
- 5.
- 10.

325022



	I	II	III	IV	
	1	2-metoxi-5-tri-fluorometilani-lina	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	rojo
5.	2	2-cloro-5-tri-fluorometilani-lina	"	4-amino-2,5,4'-trime-til-difenilurea	"
	3	"	"	4-amino-2,5-dimetil-4'-cloro-difenilurea	"
10.	4	"	"	4-amino-2,5-dimetil-3'-cloro-difenilurea	"
	5	"	"	4-amino-2-metil-dife-nilurea	"
	6	"	"	4-amino-2-metil-4'-clo-ro-difenilurea	"
15.	7	"	"	4-amino-2,5,4'-triclo-ro-difenilurea	"
	8	"	"	4-amino-2,5-dicloro-4'-metoxi-difenilurea	"
	9	"	"	4-amino-2,5,3'-tricloro-difenilurea	"
20.	10	"	"	4-amino-2,5-dicloro-di-fenilurea	"
	11	"	"	4-amino-4'-cloro-difenil-urea	"

325022



	I	II	III	IV	
	12	2-cloro-5-tri- fluorometilani- lina	ácido 2,3- hidroxinaf- toico	4-amino-difenilurea	rojo
5.	13	"	"	4-amino-4'-metoxi- difenilurea	"
	14	"	"	4-amino-2-metoxi-5- cloro-difenilurea	"
	15	"	"	4-amino-2-metoxi-5,4'- dicloro-difenil-urea	anaranjado
10.	16	2,5-dicloroani- lina	"	4-amino-2,5,4'-triclo- ro-difenilurea	rojo
	17	"	"	4-amino-2,5,4'-trime- til-difenilurea	"
15.	18	"	"	4-amino-5-metoxi-2-clo- ro-difenilurea	"
	19	"	"	4-amino-2,5,3'-triclo- rodifenilurea	"
	20	"	"	4-amino-2,5-dimetil-4'- metoxi-difenilurea	"
20.	21	"	"	4-amino-2,5-dimetil-4'- cloro-difenilurea	"
	22	"	"	4-amino-2,5-dimetil-2'- metoxi-4'-cloro-difenil- urea	"

325022



	I	II	III	IV	
	23	2,5-dicloro-anilina	ácido 2,3-hidroxinaftoico	4-amino-difenilurea	rojo
5.	24	"	"	4-amino-5-cloro-2-metoxi-difenilurea	"
	25	"	"	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	"
	26	"	"	4-amino-2,4'-dicloro-difenilurea	"
10.	27	"	"	4-amino-2,5-dicloro-fenil-metil-urea	"
	28	"	"	4-amino-2,5-dimetil-fenil-metil-urea	"
15.	29	"	"	4-amino-2-cloro-5-metoxifenil-metil-urea	"
	30	"	"	4-aminofenil-metil-urea	parde
	31	"	"	4-amino-2,5-dimetil-fenil-bencil-urea	rojo
20.	32	"	"	4-amino-2-metoxi-2',4',5-tricloro-difenilurea	escarlata
	33	"	"	4-amino-3'-trifluorometil-difenil-urea	anaranjado



325022

	I	II	III	IV	
	34	2,5-dicloro-anilina	ácido 2,3-hidroxinaftoico	4-amino-2',4'-dicloro-difenilurea	anaranjado
5.	35	"	"	4-amino-4'-metoxi-difenilurea	rojo
	36.	"	"	4-amino-2',5'-dicloro-difenilurea	anaranjado
10.	37.	2-metil-5-cloro-anilina	"	4-amino-4'-cloro-difenilurea	rojo
	38	2-cloro-5-carbometoxianilina	"	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	"
	39	"	"	4-amino-2-metoxi-5,4'-dicloro-difenilurea	rojo pardusco
15.	40	"	"	4-amino-4'-cloro-difenilurea	rojo
	41	"	"	4-amino-difenilurea	"
	42	2-cloro-4-nitroanilina	"	4-amino-2,5-dicloro-difenilures	"
20.	43	"	"	4-amino-2-cloro-5-metoxi-difenilurea	"
	44	"	"	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	"
	45	2-nitro-4-cloroanilina	"	4-amino-4'-cloro-difenilurea	"

325022



	I	II	III	IV	
	46	2,4,5,-triclo rocnilina	ácido 2,3- hidroxinaf toico	4-amino-4'-cloro-difenil urea	rojo pardusco
5.	47		4-amino-2,5-dimetil- -difenilurea	rojo	
	48		4-amino-2,5-dicloro- difenilurea	"	
	49		4-amino-fenil-alfa- -naftilurea	escarlata	
10.	50		4-amino-2,5,4'-tri- cloro-difenilurea	pardo	
	51		4-amino-2-metoxi-5- cloro-difenilurea	"	
15.	52	2-metil-3- cloroanilina	4-amino-2,5,4'-tri- cloro-difenilurea	rojo	
	53	2-carbometoxi- 4-nitroanilina	4-amino-2,5,4'-tri- cloro-difenilurea	"	
	54		4-amino-2,5-dimetil- -4'-cloro-difenilurea	rojo pardusco	
20.	55		4-amino-2-metil-4'- -cloro-difenilurea	rojo	
	56	2-metoxi-4- -cloro-5- -metilamnilina	4-amino-2-metil-4'- cloro-difenilurea-	rojo azulado	
25.					



325022

	I	II	III	IV
5.	57 monometilamida de ácido 3-amino-4-clorobenzoico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	rojo
	58 "	"	4-amino-2-metil-4'-clorodifenilurea	"
10.	59 2-metil-5-carbometoxianilina	"	4-amino-2-metoxi-5,4'-dicloro-difenilurea	"
	60. "	"	4-amino-4'-cloro-difenilurea	"
	61. "	"	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	"
15.	62. "	"	4-amino-2-metil-4'-cloro-difenilurea	"
	63. "	"	4-amino-2,5,4'-tricloro-difenilurea	"
	64 "	"	4-amino-2,5-dicloro-difenilurea	"
20.	65 "	"	4-amino-4'-metil-difenilurea	"
	66 "	"	4-amino-2-cloro-5-metoxi-difenilurea	"



325022

	I	II	III	IV
5.	67 m-cloroanilina	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	4-amino-2,5,4'-tricloro-difenilurea	rojo
	68 "	"	4-amino-2,5-dimetil-4'-cloro-difenilurea	"
10.	69 2-fenoxi-5-trifluorometilanilina	"	4-amino-4'-cloro-difenilurea	"
	70 "	"	4-amino-2-metoxi-5,4'-dicloro-difenilurea	"
	71 "	"	4-amino-2,5-dicloro-difenilurea	"
15.	72 "	"	4-amino-difenilurea	"
	73 "	"	4-amino-2,5,4'-trimetil-difenilurea	anaranjado



325022

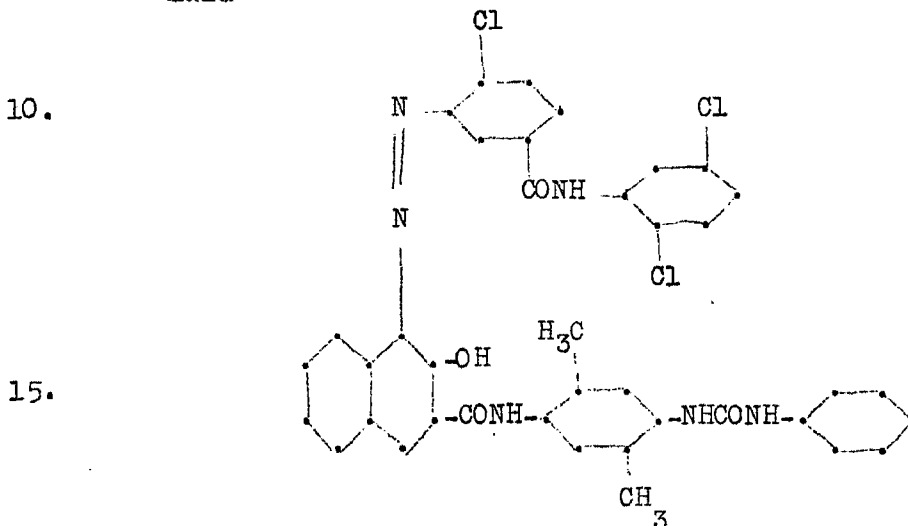
EJEMPLO 2

- Se suspenden en 150 partes de ácido acético glacial 31,6 partes de (2', 5'-dicloro)-fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico, se trata la suspensión con
5. 30 partes de ácido clorhídrico al 30 por % y se la diazoa a temperatura de 0 a 5° con 28,5 partes de solución 4-n de nitrito sódico. Al cabo de 30 minutos, se diluye con 300 partes de agua helada, se filtra y, a temperatura de 10 a 15°, se aporta la solución diazoica, límpida, a una solución de 18,8 partes de ácido 2,3-hidroxinaftoico en 300 partes de agua y 14 partes de lejía de sosa cáustica al 30 por %, al mismo tiempo que se añade solución de sosa y se mantiene un pH de 8 a 8,5. Terminada la copulación, se ajusta con ácido clorhídrico a punto de acidez congo, se filtra por succión, se exime de ácido mediante lavado y se seca.
10. 10,3 partes de este ácido monocarboxílico de colorante monoazoico se calientan a temperatura de 110 a 115°, durante dos horas y con agitación, en mezcla con 400 partes de o-diclorobenceno, 4 partes de cloruro de tionilo y 0,5 partes de dimetilformamida. Después del enfriamiento de la mezcla reaccional, se aísla por filtración el cloruro, homogéneamente cristalino, de ácido monocarboxílico del colorante, se le lava con o-diclorobenceno frío y con benceno y se le seca en vacío a temperatura de 50 a 60°.
20. 10,7 partes de este cloruro se calientan a tem-
- 25.



325022

peratura de 140 a 145°, durante 14 horas, en mezcla con 5,5 partes de N-(2,5-dimetil-4-amino)-fenil-N'-fenil-urea y 800 partes de o-diclorobenceno. A continuación se separa por filtración en caliente el pigmento cristalino difícilmente soluble, se le lava con o-diclorobenceno caliente, con alcohol y con agua caliente y se le seca en vacío a temperatura de 70 a 80°. El colorante obtenido, de la fórmula



20. constituye un pigmento rojo, que es insoluble hasta difícilmente soluble en los disolventes usuales y que tiñe las hojas de cloruro de polivinilo, así como los barnices, con excelentes tonalidades rojas, sólidas a la luz, a la migración y al sobrelaqueado.

25. De manera correspondiente a como se ha descrito en los párrafos 1º, 2º y 3º, los cloruros de ácidos mo-

325022



5. no carboxílico de colorante monazoico obtenibles a partir de los componentes diazoicos binucleares de la columna I y los componentes de copulación de la columna II de la tabla que sigue pueden hacerse reaccionar con 1 mol de las monoaminas aromáticas, provistas de grupos de urea, que se indican en la columna III. La columna IV designa el matiz de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento.

	I	II	III	IV	
10.	1	(2',5'-dicloro)- anilida de ácido 4-cloro-3- aminobenzoico	ácido 2,3- hidroxinaf- toico	4-amino-2,4'-dicloro- -5-metoxi-difenilurea	rojo
15.	2	"	"	4-amino-difenilurea	"
	3	"	"	4-amino-2-cloro-5- metoxi-difenilurea	"
	4	"	"	4-amino-2,5-dimetil- difenilurea	"
20.	5	"	"	4-amino-2,4'-dicloro- -difenilurea	"
	6	"	"	4-amino-2,5,4'-trime- til-difenilurea	"
25.	7	"	"	3-amino-4,2'-dicloro- -5'-trifluorometil- difenilurea	anaran- jado



	I	II	III	IV
5.	8 (2',5'-dicloro)- anilida de áci- do 4-cloro-3- aminobenzoico	ácido 2,3- hidroxinaf- toico	4-amino-2,5-diclo- ro-4'-metoxi-di- fenilurea	rojo
	9 (2',5'-dicloro)- anilida de áci- do 4-metil-3- aminobenzoico	"	4-amino-2,5-dime- til-difenilurea	"
10.	10 "	"	4-amino-2,5-diclo- ro-difenilurea	"
	11 "	"	4-amino-2,5,4'-tri- metil-difenilurea	"
	12 "	"	4-amino-2-cloro-5- metoxi-difenilurea	"
15.	13 "	"	4-amino-5,4'-diclo- ro-2-metoxi-dife- nilurea	"
20.	14 (3'-trifluoro- metil)-anilida de ácido 4-me- toxi-3-aminoben- zoico	"	4-amino-difenilu- rea	rojo azulado
	15 "	"	4-amino-2,5-dime- til-4'-clorodife- nilurea	"
25.	16 "	"	4-amino-2,5-dime- til-4'-metoxidi- fenilurea	"

325022



	I	II	III	IV
5.	17 (3'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	4-amino-2,5-diclorodifenilurea	rojo azulado
	18 "	"	4-amino-2,5,4'-triclorodifenilurea	"
10.	19 "	"	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	"
	20 "	"	4-amino-2-metoxi-5-clorodifenilurea	"
15.	21 (2'-cloro-5'-carbometoxi)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	"	4-amino-2,5-dicloro-4'-metoxidifenilurea	rojo
	22 "	"	4-amino-4'-clorodifenilurea	"
20.	23 "	"	4-amino-difenilurea	"
	24 "	"	4-amino-2,5,4'-triclorodifenilurea	"
25.	25 "	"	4-amino-2-metildifenilurea	"

325022



4 ABR. 1960

	I	II	III	IV
5.	26 (2'-cloro-5'-carbometoxi)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	4-amino-2,3'-dicloro-difenilurea	rojo
10.	27 (2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	"	4-amino-2-metoxi-5,4'-dicloro-difenilurea	"
	28 "	"	4-amino-difenilurea	"
	29 "	"	4-amino-2,5-dicloro-difenilurea	"
15.	30 "	"	4-amino-4-metoxi-difenilurea	"
	31 "	"	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	"
20.	32 (5'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	"	4-amino-2,5-dicloro-difenilurea	"
	33 "	"	4-amino-difenilurea	"
	34 "	"	4-amino-4'-cloro-difenilurea	"
25.	35 "	"	4-amino-2-metil-4'-cloro-difenilurea	"



325022

ABP.

	I	II	III	IV
5.	36 (2',5'-dicloro)- anilida de ácido 3-nitro-4-amino- benzoico	ácido 2,3- hidroxinaf- toico	4-amino-difenilurea	rojo
	37 (2',4'-dicloro)- anilida de ácido 4,6-dicloro-3- aminobenzoico	"	4-amino-2,5-dimetil- -difenilurea	"
10.	38 "	"	4-amino-2-metoxi-5- cloro-difenilurea	"
	39 "	"	4-amino-2',4'-diclo- ro-difenilurea	"
15.	40 (2'-cloro-5'- trifluorometil)- anilida de ácido 4-metil-3-amino- benzoico	"	4-amino-2-metoxi-5- cloro-difenilurea	"
	41 "	"	4-amino-2',4'-diclo- ro-difenilurea	"
20.	42 "	"	4-amino-2,5-dimetoxi- difenilurea	"
	43 "	"	4-amino-4'-carbome- toxi-difenilurea	"
	44 "	"	4-amino-2,5-dimetil- -fenil-metil-urea	"



325022

	I	II	III	IV
5.	45 (3'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-metil-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	4-amino-4'-metoxi-difenilurea	rojo
	46 "	"	4-amino-2-metoxi-5-cloro-difenilurea	"
10.	47 "	"	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	"
	48 "	"	4-amino-2,5-dicloro-difenilurea	"
15.	49 2,5-dicloroanilina	ácido 7-bromo-3-hidroxi-2-naftoico	4-amino-2,5,4'-tricloro-difenilurea	"
	50 "	"	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	rojo azulado
	51 2-cloro-5-trifluorometil-anilina	ácido 7-metoxi-3-hidroxi-2-naftoico	4-amino-2,5-dicloro-difenilurea	"
20.	52 "	"	4-amino-2,5-dimetil-difenilurea	"
25.	53 anilida de ácido 4-carbometoxi-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	4-amino-4'-cloro-difenilurea	rojo



325022

	I	II	III	IV	
5.	54	2',5'-dicloroanilida de ácido 4-carboetoxi-3-aminobenzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	4-amino-2,5-dimetil-4'-cloro-difenilurea	rojo
	55	(3'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico.	ácido 7-bromo-3-hidroxi-2-naftoico	4-amino-2,5-dimetil-4'-cloro-difenilurea	rojo azulado
10.	56	"	"	4-amino-2-metoxi-4',5-dicloro-difenilurea	"
	57	"	"	4-amino-2',4'-dicloro-difenilurea	"

EJEMPLO 3

15.

Se diazoan de la manera ordinaria 16,2 partes de 2,5-dicloro-1-aminobenceno con ácido clorhídrico acuoso, hielo y nitrito sódico.

20.

Por otra parte, se disuelven en frío 40 partes de N'-[4'-(2"-hidroxi-3"-naftoil-amino)-fenil]-N-fenilurea en una mezcla de 200 partes de éter monoetilico de etilenglicol y 20 partes de lejía de sosa cáustica al 30%. Se añade a la solución 1 parte del producto de la condensación de 8 moles de óxido de etileno y 1 mol de p-terciocetilfenol y a continuación se precipita el nafteno con 250 partes de

25.

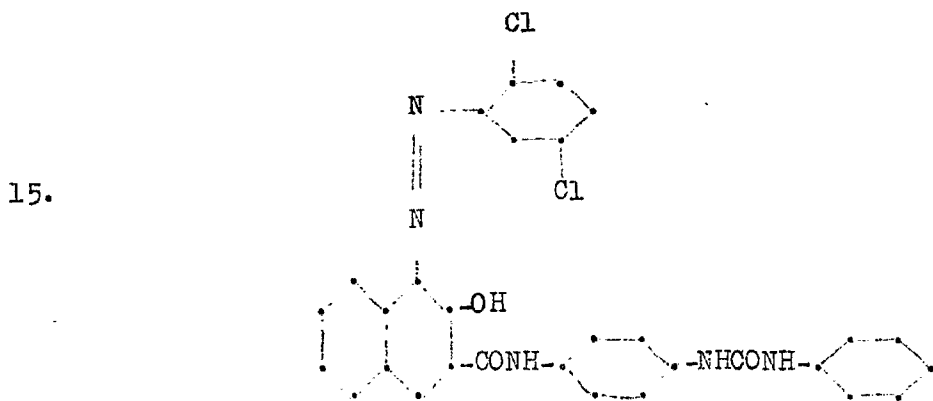


325022

1 APR 1953

ácido acético al 30% y agitando bien. Se coagula mediante adición de la solución diazoica que se ha descrito en el primer párrafo, mientras se mantiene un pH de 5 a 6 y una temperatura de 30 a 35°. Para terminar la copulación, se prosigue agitando durante 2 horas a la misma temperatura, se ajusta la

- 5. suspensión pigmentaria originada a punto de acidez congo, mediante adición de ácido clorhídrico, y se la filtra. Luego se la lava con agua caliente hasta que ya no se percibe ninguna
- 10. ión de cloro en el filtrado. Después de secar a temperatura de 80 a 90°, en vacío, se obtiene con buen rendimiento el colorante pigmentario rojo de la fórmula



Este colorante es insoluble hasta difícilmente soluble en los disolventes ordinarios y tiñe las hojas de cloruro de polivinilo y los barnices con tonos de rojo oscarlata que tienen buena solidez a la migración, al sobrelaqueado y a la luz.

25.



325022

EJEMPLO 4

5. Se disuelven en caliente en 45 partes de ácido acético glacial 23,3 partes de (3'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico y se diazoa la solución, de la manera ordinaria, con ácido clorhídrico acuoso, hielo y nitrito sódico.

10. Por otra parte, se disuelven en frío 36,5 partes de N'-[2',5'-dimetil-4'-(2"-hidroxi-3"-naftoilamino)-fenil]-N-(4-clorofenil)-urea en una mezcla de 80 partes de éter monoetílico de etilenglicol y 66 partes de lejía de sosa cáustica al 30%. Las dos soluciones, si es preciso después de diluirlas con agua, se aportan continuamente a una tobera mezcladora, en la que se produce una copulación instantánea de los componentes. Regulando la aportación de las soluciones, se cuida de que el pH se halle entre 5 y 6 en la tobera mezcladora. La temperatura debe ser de 35 a 40°. Se la puede regular por adición de agua a las soluciones de los componentes.

15. Luego se filtra la suspensión de colorante originada, se lava el residuo del filtro, se deslíe éste en una mezcla constituida por 110 partes de éter monoetílico de etilenglicol y 100 partes de o-diclorobenceno y se filtra el conjunto en caliente. El residuo del filtro se lava primeramente con éter monoetílico de etilenglicol y luego con metanol y se seca en vacío a temperatura de 70 a 80°. El colorante obtenido, con rendimiento casi cuantitativo, corresponde a la

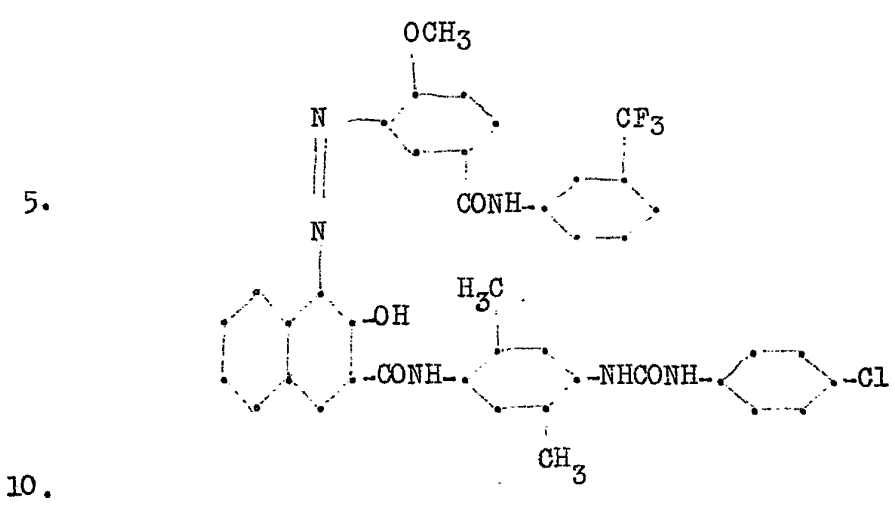
20.

25.



325022

fórmula



15.

Este colorante constituye un pigmento rojo azulado, insoluble hasta difícilmente soluble en los disolventes usuales y que tinte las hojas de cloruro de polivinilo con excelentes tonos de rojo azulado, sólidos a la luz y a la migración.

EJEMPLO 5

20.

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

25.

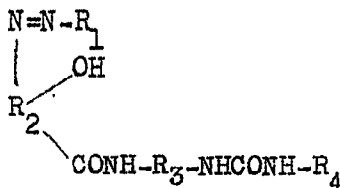


325022

REIVINDICACIONES

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 4588/65 del 2.4.65 y Nº del 9 de marzo de 1966, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la síntesis de pigmentos colorantes monoazoicos, de la fórmula



10.

en la que

- R_1 significa un radical bencénico (eventualmente, sustituido),
- R_2 significa un radical naftalínico en el que los grupos azo, hidroxilo y carbonamido se hallan en posición 1,2,3,
- R_3 significa un radical fenilénico y
- R_4 significa un radical alquílico, aralquílicos o arílico,
20. que se caracteriza por



325022

a) condensarse un haluro de ácido carboxílico de la fórmula



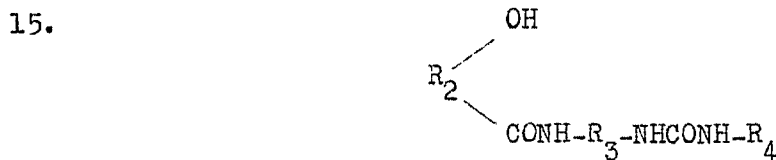
en la que

R_1 y R_2 tienen el significado ya expuesto, con una monoamina de la fórmula



R_3 y R_4 tienen el significado ya expuesto; o bien

b) copularse un aminobenceno, diazoado, con un nafteno de la fórmula



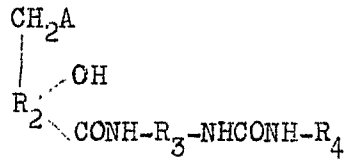
o bien

c) copularse un aminobenceno, diazoado, con un nafteno de la fórmula

20.



325022

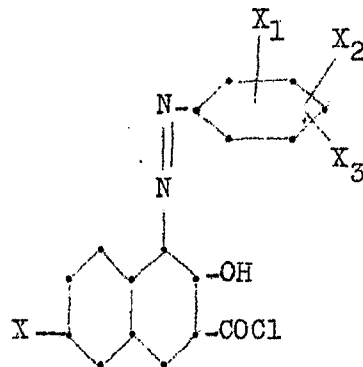


en la que

5. A significa el radical de una amina, mientras que R₂, R₃ y R₄ tienen el significado ya expuesto.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza por partirse de un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula

10.



15.

en la que

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxilo,

X₁ significa un átomo de hidrógen o de halógeno,

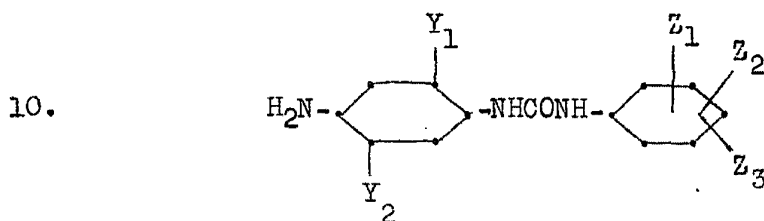
325022



21 ABR

X_2 y X_3 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, fenoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo, carbamido, acilamino, alifáticos o trifluorometilo.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por emplearse una monamina de la fórmula



en la que

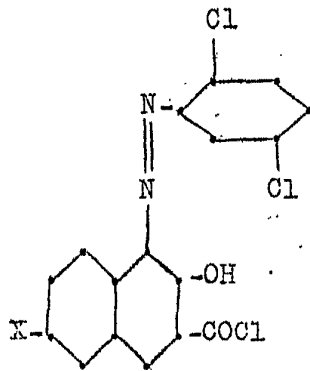
15. Y_1 e Y_2 significan un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, trifluorometilo o alcoxilo,
 Z_1 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno y
 Z_2 y Z_3 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo, acilamino alifático o trifluorometilo.

20. 4. Procedimiento según la reivindicación 2, que se caracteriza por partirse de un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula



325022

5.

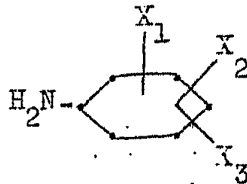


en la que

X tiene el significado que ya se ha expuesto.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, que
10. se caracteriza por partirse del compuesto diazoico de una amina de la fórmula

15.



en la que

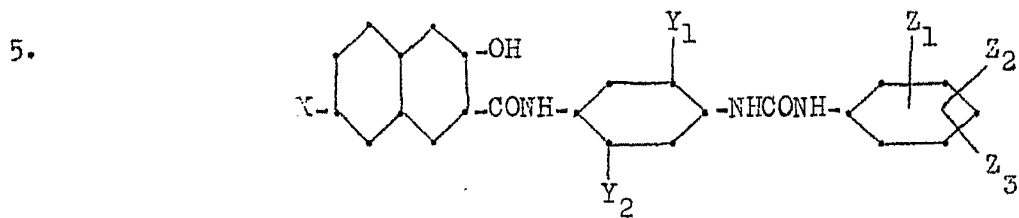
X₁, X₂ y X₃ tienen el significado ya expuesto.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, que
se caracteriza por partirse de 2,5-dicloroanilina diazoada.



325022

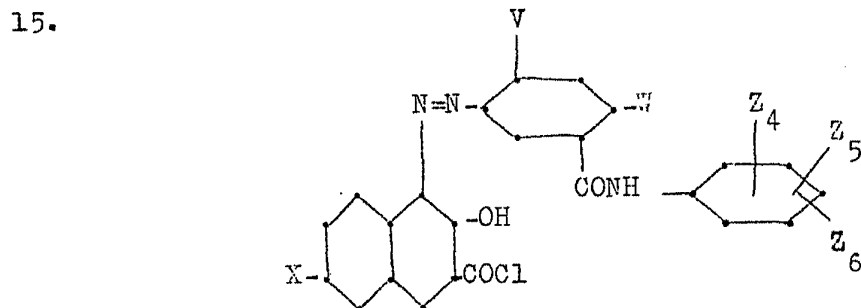
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 5 y 6, que se caracteriza por emplearse como componente de formulación un naftaleno de la fórmula



en la que

10. X, Y₁, Y₂, Z₁, Z₂ y Z₃ tienen el significado ya expuesto.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, que se caracteriza por partirse de un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula



20.



325022

en la que

V significa un átomo de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo o carboalcoxilo,

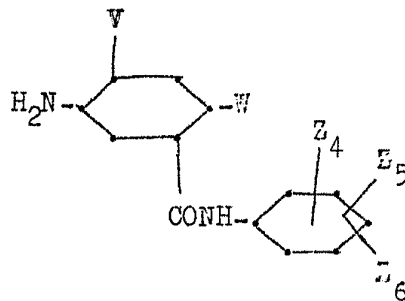
W y Z₄ significan átomos de hidrógeno o de halógeno y

- 5. Z₅ y Z₆ significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo o trifluorometilo.

- 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, que se caracteriza por partirse del compuesto diazoico

- 10. de una amina de la fórmula

15.



en la que

- 20. V, W, Z₄, Z₅ y Z₆ tienen el significado ya expuesto.



325022

10. Procedimiento para la síntesis de pigmentos colorantes monoaromáticos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 48 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 19 ABR. 1966

p.d.

JAIME ISERN

p. d.

A large, stylized handwritten signature in black ink, which appears to be 'Luis Rey Padilla', is written over the typed name.

Firmado: LUIS REY PADILLA