



1967

330161

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

a favor de:

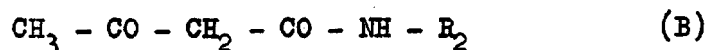
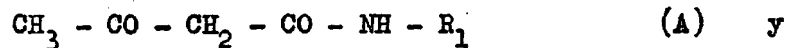
FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DISAZOICOS INSOLUBLES EN AGUA".

Memoria descriptiva

Se ha comprobado que pueden obtenerse valiosos colorantes disazoicos insolubles en agua acoplando 1 mol de 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilo tetrazotado con 2 moles de una mezcla de dos distintos componentes azoicos A y B de las fórmulas generales

5



- donde R_1 representa un resto de fenilo sustituido eventualmente por grupos alquilo o alcoxi o átomos de cloro, o un resto de naftilo, y R_2

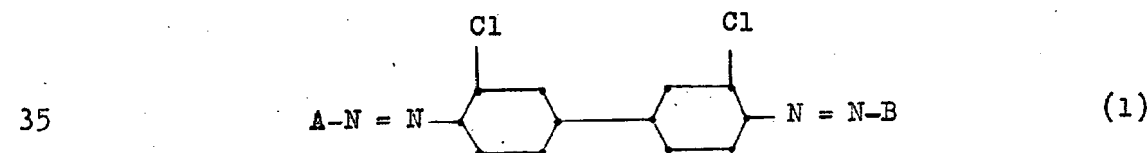


1967

10 representa un resto aromático o heterocíclico, eventualmente sustituido
por grupos no solubilizantes en agua, por lo que no pueden emplearse los
grupos de ácido carboxílico y ácido sulfónico que son solubilizantes en
15 agua - con la norma de que cuando uno de los componentes azoicos es 1-ace-
toacetilamino-2-metoxibenzol, el otro componente azoico no es 1-acetoace-
tilamino-2,4-dimetilbenzol o 1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-cloroben-
zol.

20 La obtención de los colorantes se verifica por procedimientos en sí
conocidos por acoplamiento de la diamina tetrazotada con la mezcla de los
dos componentes azoicos, por ejemplo en medio acuoso y convenientemente
en presencia de un agente de dispersión no ionógeno, aniónicamente acti-
vo o catiónicamente activo, o en presencia de un disolvente orgánico,
25 como por ejemplo piridina, quinolina o dimetilformamida. Para la estruc-
tura granular de los pigmentos obtenidos puede ser ventajoso calentar,
por ejemplo hacer hervir, durante algún tiempo la mezcla acuosa de acopla-
miento, añadiendo al propio tiempo pequeñas cantidades de un disolvente
orgánico, como piridina, clorobenzol o un éster dialquílico de ácido
ftálico, o un jabón de resina.

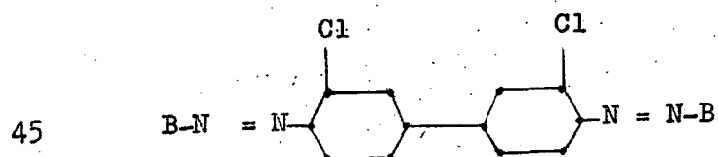
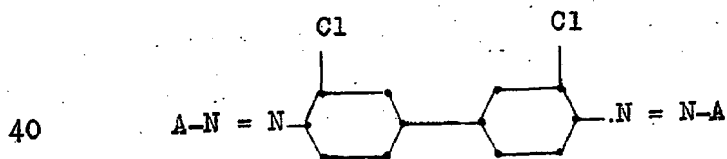
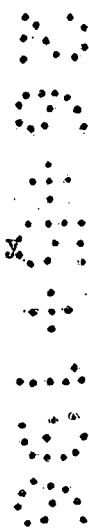
30 De acuerdo con las propiedades deseadas para el empleo técnico del
pigmento para obtener, la mezcla de los dos componentes azoicos puede ser
de composición variable. Los componentes azoicos pueden ser empleados en
mezcla en ambas direcciones, por ejemplo en una relación de peso de 1:1,
2:1, 5:1, 10:1 o 20:1. La mezcla de colorantes disazoicos obtenida con-
siste en un colorante asimétrico de la fórmula (1)



y en dos colorantes simétricos de las fórmulas



1967



donde A y B tienen las fórmulas generales (A) y (B) indicadas anteriormente. La proporción de los distintos colorantes disazoicos de las fórmulas 1, 2 y 3 en la mezcla de colorantes disazoicos depende tanto de la relación cuantitativa de los dos componentes azoicos A y B entre sí como también de las condiciones y de la energía de acoplamiento de los dos componentes azoicos empleados. La proporción de los nuevos colorantes disazoicos asimétricos hasta aquí no conocidos de la fórmula 1 puede ser determinada especialmente por procedimiento espectrométrico de masas.

Como componentes azoicos de la fórmula (A) pueden emplearse, por ejemplo, los compuestos l-acetoacetilamínicos de las aminas primarias siguientes: amilina, los distintos compuestos isómeros de posición del aminometilbenzol, aminoetilbenzol, aminometoxibenzol, aminoetoxibenzol, aminoclorobenzol, amino-di- y trimetilbenzol, aminodimetoxibenzol, aminodiclorobenzol, aminometilmetoxibenzol, aminometilettoxibenzol, aminometilclorobenzol, aminometoxiclorobenzol, aminoetoxiclorobenzol, aminodimetilmetoxibenzol, aminodimetilclorobenzol, aminodimetoximetilbenzol, aminodietoxibenzol, aminodimetoxiclorobenzol, aminodietoxiclorobenzol, aminodiclorometoxibenzol o de la aminonaftalina.

Como componentes azoicos de la fórmula (B) pueden emplearse, por ejemplo, los compuestos indicados anteriormente como adecuados para los componentes azoicos de la fórmula (A). Además, pueden emplearse compuestos l-acetoacetilamínicos de aminas primarias que, además de los sustituyentes mencionados en los componentes azoicos de la fórmula (A), pueden contener en el resto de fenilo también los sustituyentes siguientes:



70 grupos NO_2 , grupos acetilamínicos, benzoilamínicos, de amida de ácido
carboxílico, de amida de ácido sulfónico, trifluorometílicos y CN . Ade-
más, pueden emplearse como componentes azoicos de la fórmula (B) compues-
tos l-acetoacetilamínicos de aminas primarias heterocíclicas sustituidas
75 eventualmente por grupos no solubilizantes en agua, por ejemplo de piridina,
bencimidazol, bencimidazolona, benzotriazol, bencindazol, carbvestirilo,
benzotiazol, carbazol u óxido de difenilo.

Los colorantes disazoicos obtenidos por el procedimiento de la inven-
ción son pigmentos insolubles en agua que se distinguen por su buena so-
lidez a la luz y a los disolventes y que son adecuados para teñir masas
80 plásticas, resinas artificiales y naturales, lacas y materias productoras
de lacas, para el teñido de masas hilables así como para teñir y es-
tampar papel y tejidos por los conocidos procedimientos de estampado y
de teñido con pigmentos. A consecuencia de sus muy buenas propiedades
para el empleo técnico, los nuevos colorantes son particularmente adecua-
dos para la obtención de tintas de imprenta, distinguiéndose especialmen-
85 te por el buen comportamiento reológico de las pastas de imprenta y la
gran intensidad y transparencia de los colores.

Ejemplo 1.

Se disuelven agitando, a temperatura ambiente, en una mezcla de 160
90 partes en volumen de agua y 25 partes en volumen de solución de sosa
cáustica 5 n 9,9 partes en peso de l-acetoacetilamino-4-metilbenzol y
9,2 partes en peso de l-acetoacetilaminobenzol. Se introduce agitando
esta solución, a $0^\circ - 5^\circ \text{C}$., en aproximadamente 30 minutos, en una so-
lución constituida por 170 partes en volumen de agua, 9 partes en volu-
95 men de ácido acético glacial y 0,75 partes en peso de un producto de
acción de aproximadamente 20 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de
alcohol octadecílico. Se forma una fina suspensión. En ésta se introdu-
ce en aproximadamente 1 hora a $15-20^\circ \text{C}$. la solución del 4,4'-diamino-
3,3'-diclorodifenilo tetrazotado (obtenido mezclando 12,65 partes en pe-
100 so de 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilo con 61 partes en volumen de ácido
clorhídrico 5 n y 175 partes en volumen de agua, tetrazotando con 20 par-
tes en volumen de solución de nitrito sódico 5 n, y clarificando la solu-
ción tetrazoica con tierra de infusorios). Mediante simultánea alimenta-
ción de una solución acuosa diluida de acetato de sodio, se obtiene un



1967

105 valor pH constante de aproximadamente 4 - 4,5 en la mezcla de acoplamiento.

Una vez concluido el acoplamiento, se añade a la mezcla de reacción una solución acuosa de 5 partes en peso de cloruro de calcio y una solución acuosa de 7 partes en peso de jabón de resina. Se calienta la mezcla de reacción a 85° C., se mantiene 10 minutos a esta temperatura y se filtra por aspiración, se lava y se seca el colorante formado.

115 Se obtiene un pigmento orgánico que, al ser incorporado en una tinta de impresión gráfica, produce colores amarillos de muy buena intensidad.

120 Si se emplean 15 partes en peso de 1-acetoacetilamino-4-metilbenzol y 4,6 partes en peso de 1-acetoacetilaminobenzol y se procede por lo demás de la manera anteriormente descrita, se obtiene un pigmento orgánico que, al ser incorporado en una tinta de impresión gráfica, produce también un color amarillo rojizo de muy buena intensidad. Si se emplean 5 partes en peso de 1-acetoacetilamino-4-metilbenzol y 13,8 partes en peso de 1-acetoacetilaminobenzol y se procede por lo demás de la manera anteriormente descrita, se obtiene un pigmento orgánico que, al ser incorporado en una tinta de impresión gráfica, produce un color amarillo algo más verdoso de una intensidad también muy buena.

130 Si, como agente de dispersión, se emplea en lugar de 0,75 partes en peso de un producto de acción de aproximadamente 20 moles de óxido de etileno sobre 1 mol de alcohol octadecílico, la misma cantidad de ácido dibutilnaftalinsulfónico o de acetato de oleilamina, se obtiene un pigmento orgánico que, al ser incorporado en una tinta de impresión gráfica, produce colores amarillos algo más transparentes y también de intensidad buena.

Ejemplo 2.

135 Se disuelven a temperatura ambiente, en 500 partes en volumen de agua y 45 partes en volumen de solución de sosa cáustica 5 n, 24,9 partes en peso de 1-acetoacetilamino-4-cloro-2-metoxibenzol y 18,3 partes en peso de 1-acetoacetilaminobenzol. Se introduce la solución clarificada en aproximadamente 30 minutos, a 3° C. aproximadamente, en una mezcla constituida por 650 partes en volumen de agua y 15 partes en vo-



140 lumen de ácido acético glacial. A continuación, se añade una solución
acuosa de 55 partes en peso de acetato de sodio cristalizado y, a conti-
nuación, se acopla en 1 hora aproximadamente a temperatura ambiente con
una solución de 4,4'-diamino-3,3'-dicloro-difenilo tetrazotado (obtenida
145 partes en volumen de ácido clorhídrico 5 n y 35⁰ partes en volumen de
agua, tetrazotando con 40 partes en volumen de solución de nitrato sódico
5 n y clarificando la solución tetrazoica con tierra de infusorios).

Una vez concluido el acoplamiento, se calienta la mezcla de acopla-
miento a 90 - 95° C., se mantiene durante 20 minutos a esta temperatura
150 y se filtra por aspiración el colorante. Se lava y se seca a 60° C.

Se obtiene un pigmento orgánico que, al ser incorporado en una tinta
de impresión gráfica, produce colores amarillos de muy buena intensidad
de color y transparencia.

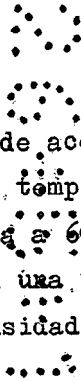
Si se procede de la manera anteriormente descrita pero, una vez con-
cluido el acoplamiento, se le añade a la mezcla de reacción una emulsión
155 acuosa de 3 partes en peso de o-diclorobenzol, se calienta a continua-
ción a 90 - 95° C., se mantiene durante 20 minutos a esta temperatura, se
filtra por aspiración el colorante obtenido y se seca a 60° C., se obtiene
un pigmento orgánico que, en comparación con el obtenido de la manera an-
160 teriormente descrita, revela una menor absorción de aceite y, una vez in-
corporado en una tinta de impresión gráfica, produce también colores de
gran intensidad y de buena transparencia.

Ejemplo 3.

165 Agitando a temperatura ambiente, se disuelven en una mezcla consti-
tuida por 500 partes en volumen de agua y 46 partes en volumen de solu-
ción de sosa cáustica 5 n 30 partes en peso de 1-acetoacetilamino-4-metil-
benzol y 10,6 partes en peso de 1-acetoacetilamino-2-metoxibenzol. Se aña-
de una solución acuosa de 4 partes en peso de jabón de resina. A continua-
ción se añade una solución acuosa de 50 partes en peso de acetato sódico
170 cristalizado y se introduce lentamente, a 15° C. aproximadamente, una so-
lución acuosa de 20 partes en peso de ácido acético glacial en aproximada-
mente 30 minutos. Se acopla en aproximadamente 1 hora a temperatura am-
biente con una solución de 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilo tetrazotado
(obtenido como se describe en el Ejemplo 2.)



MAY 1967



175

Una vez concluido el acoplamiento, se calienta la mezcla de acoplamiento a cerca de 85° C, se mantiene durante 30 minutos a esta temperatura y se filtra por aspiración el colorante. Se lava y se seca a 60° C.

180

Se obtiene un pigmento orgánico que, al ser incorporado en una tinta de impresión gráfica, produce un color amarillo medio de intensidad y transparencia muy buenas.

185

La tabla siguiente contiene una serie de otros componentes tetracíclicos A y B y su relación molar, así como los tonos de color de las impresiones gráficas obtenidas con los colorantes obtenidos partiendo de estos componentes con empleo de 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilo tetrazotado como componente tetracíclico, los cuales pueden ser obtenidos de acuerdo con las indicaciones de los Ejemplos 1 a 3.

	Componente azoico A	Componente azoico B	Relación molar	Matiz
190	1-acetoacetilaminobenzol	1-acetoacetilamino-2-metilbenzol	1 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilaminobenzol	1-acetoacetilamino-2-metilbenzol	5 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilaminobenzol	1-acetoacetilamino-1-naftilamina	1 : 2	amarillo rojizo
195	1-acetoacetilaminobenzol	1-acetoacetilamino-2-metoxibenzol	2 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilaminobenzol	1-acetoacetilamino-2,4-dimetilbenzol	1 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilaminobenzol	1-acetoacetilamino-4-metilbenzol	10 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilaminobenzol	1-acetoacetilamino-4-metilbenzol	19 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilaminobenzol	1-acetoacetilamino-2-clorobenzol	5 : 1	amarillo mediano
200	1-acetoacetilaminobenzol	Amida de ácido 1-(acetoacetilamino)-benzol-3-sulfónico	10 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilaminobenzol	Amida de ácido 1-(acetoacetilamino)-benzol-3-sulfónico	18 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilaminobenzol	3-acetoacetilaminocarbazol	15 : 1	amarillo mediano
200	1-acetoacetilaminobenzol	7-acetoacetilaminocarbostirilo	18 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilaminobenzol	1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-benzolaminobenzol	9 : 1	amarillo mediano



1967

1967

	Componente azoico A	Componente azoico B	Relación molar	Matiz
205	1-acetoacetilamino-4-metilbenzol	1-acetoacetilamino-2-metoxi-4-clorobenzol	1 : 2	amarillo mediano
	1-acetoacetilamino-4-metilbenzol	1-acetoacetilamino-2-metoxi-4-clorobenzol	3 : 1	amarillo rojizo
	1-acetoacetilamino-4-metilbenzol	1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-clorobenzol	1 : 2	amarillo rojizo
	1-acetoacetilamino-4-metilbenzol	1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-clorobenzol	3 : 1	amarillo rojizo
	1-acetoacetilamino-2-metilbenzol	1-acetoacetilamino-4-nitrobenzol	2 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilamino-2-metilbenzol	1-acetoacetilamino-4-acetilamino-benzol	1 : 1	amarillo rojizo
	1-acetoacetilamino-2-metilbenzol	1-acetoacetilamino-4-metilbenzol	1 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilamino-2-metoxibenzol	5-acetoacetilamino-bencimidazolona	3 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilamino-2-metoxibenzol	Amida de ácido 1-(acetoacetilamino)-benzol-4-carboxílico	15 : 1	amarillo mediano

1 9 1



MAY 1967



	Componente azoico A	Componente azoico B	Relación molar	Matiz
250	1-acetoacetilamino-2-etoxi-4-clorobenzol	1-acetoacetilamino-2-metilbenzol	1 : 1	amarillo mediano
	1-acetoacetilamino-2-etoxi-4-clorobenzol	2-acetoacetilamino-6-etoxi-benzotiazol	3 : 1	amarillo mediano
255	1-acetoacetilamino-3,4-dimetilbenzol	1-acetoacetilamino-4-metilbenzol	1 : 1	amarillo rojizo
	1-acetoacetilamino-3,4-dimetilbenzol	1-acetoacetilamino-2,5-diclorobenzol	9 : 1	amarillo mediano
260	1-acetoacetilamino-3,4-dimetilbenzol	1-acetoacetilamino-2-cloro-5-trifluorometilbenzol	19 : 1	amarillo mediano



1967





1967

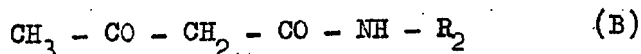
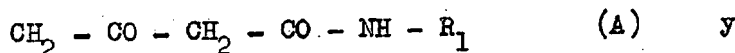
Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 14 de Agosto de 1965, bajo el número F 46 907 IVc/22a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

265

REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la obtención de colorantes disazoicos insolubles en agua, caracterizado por acoplarse 1 mol de 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilo tetrazotado con 2 moles de una mezcla constituida por dos distintos componentes azoicos A y B de las fórmulas generales

270



-donde R₁ representa un resto de fenilo eventualmente sustituido por grupos alquilo o alcoxi o por átomos de cloro, o un resto de naftilo, y R₂ representa un resto aromático o hétérocíclico eventualmente sustituido por grupos no solubilizantes en agua, con la norma de que cuando uno de los componentes azoicos es 1-acetoacetilamino-2-metoxibenzol, el otro componente azoico no es 1-acetoacetilamino-2,4-dimetilbenzol o 1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-clorobenzol.

275

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de emplearse los componentes azoicos en una relación de peso 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 o 20:1.

280

3). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DISAZOICOS INSOLUBLES EN AGUA".

Esta Memoria consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

285

Madrid, 11 de Agosto de 1966