

Case 5987/E



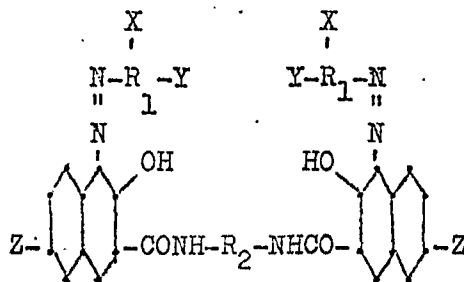
344126

P A T E N T E
DE
I N V E N C I Ó N

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha hallado que se alcanzan nuevos y valiosos
pigmentos de colorantes disazoicos, de la fórmula



5. en la que



= 2 =

344126

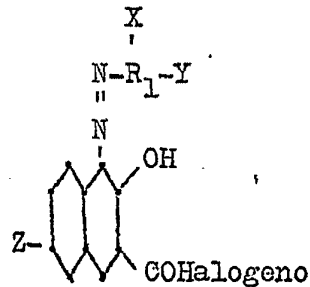
R_1 significa un radical bencénico,
 R_2 significa un radical arilénico,
X significa un grupo alquílico o de éster de ácido carboxílico,

5. Y significa un grupo de éster de ácido carboxílico y

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

10. al condensar en la proporción molar 2:1, un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

15.



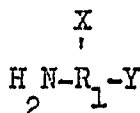
con una diamina arilénica.

20. Los ácidos carboxílicos de colorante azoico, que se basan en los haluros de ácido a utilizar según la invención, se obtienen mediante copulación de una amina diazoada de la fórmula



= 3 =

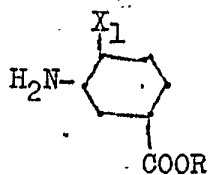
344126



en la que

5. R_1 , X e Y tienen la significación indicada, con ácido 2,3-hidroxinaftoico o uno de sus derivados sustituidos en posición 6 mediante un átomo de halógeno o un grupo alcoxi.

10. Son de especial interés, como componentes diazoicos, las aminas de la fórmula



en la que

15. R significa un grupo alquílico, cicloalquílico, aralkílico o arílico,
- X_1 significa un grupo metílico, carbalcoxi, carbofenalcoxi o carbofenoxi.



= 4 =

344126

Como ejemplos de componentes diazoicos se citan:

5. el éster metílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
el éster etílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
el éster propílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
el éster butílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
10. el éster ciclohexílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
el éster bencílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
el éster fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
15. el éster 2'-clorofenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
el éster 4'-clorofenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
20. el éster 2',4'-diclorofenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
el éster 2',4',5'-triclorofenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
el éster 2'-metil-fenílico del ácido 1-amino-2-
25. -metilbencen-5-carboxílico,



344126

- El éster 4'-metil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
- el éster 4'-fenil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
5. el éster 4'-metoxi-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
- el éster 4'-cloro-2'-metil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
- el éster 4'-cloro-3'-metil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
10. el éster 4'-isobutil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
- el éster 4'-isooctil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
- el éster 3'-trifluormetil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,
15. el éster 4'-cloro-2'-metil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-4-carboxílico,
- el éster 4'-fenil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-4-carboxílico,
- el éster metílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-4-carboxílico,
20. el éster etílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-4-carboxílico,
- el éster fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-4-carboxílico,



= 6 =

344126

- el éster 4'-cloro-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-4-carboxílico,
el éster 4'-metil-fenílico del ácido 1-amino-2-metilbencen-4-carboxílico,
5. el éster dimetílico del ácido 2-amino-tereftálico,
el éster dietílico del ácido 2-amino-tereftálico,
el éster dibencílico del ácido 2-amino-tereftálico,
el éster difenílico del ácido 2-amino-tereftálico,
el éster dimetílico del ácido 5-amino-isoftálico,
10. el éster dietílico del ácido 5-amino-isoftálico,
el éster dimetílico del ácido 3-amino-ftálico,
el éster dimetílico del ácido 4-amino-ftálico.

- Los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenidos se tratan con agentes, que son aptos para transformar ácidos carboxílicos en sus haluros, por ejemplo, los cloruros o bromuros, así en especial con haluros fosfóricos, como pentabromuro de fósforo o tricloruro de fósforo o pentacloruro de fósforo, oxihaluros de fósforo y de preferencia con cloruro de tionilo.
- 15.
- 20.

- El tratamiento con tales agentes halogenantes ácidos se realiza convenientemente en disolventes orgánicos indiferentes, como dimetilformamida, clorobencenos, por ejemplo monoclorobenceno o diclorobenceno, tolueno, xileno o nitrobencono, en los últimos 5 citados, eventualmente bajo adición de dimetilformamida.
- 25.



= 7 =

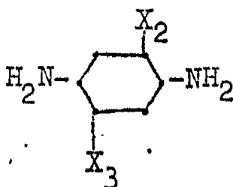
344126

En la preparación de los haluros de ácido carboxílico es en general conveniente secar previamente los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o liberarlos azeotrópicamente del agua mediante ebullición en un disolvente orgánico. El secado azeotrópico puede efectuarse, en caso descado, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes halogonantes ácidos.

5.

Según el presente procedimiento, los haluros de ácido monocarboxílico así obtenibles, se condensan en la proporción molar 2:1 con diaminas aromáticas. Se utilizan, de preferencia, diaminas de la serie bencénica, en especial 1,4-diaminobencenos de la fórmula

10.



15.

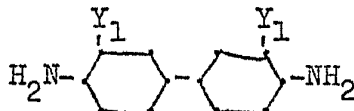
en la que

X_2 y X_3 significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquílicos o alcoxi o un grupo trifluorometílico.

Asimismo, se alcanzan muy buenos colorantes con aminas de la serie difenólica, en especial las de la fórmula



344126



5. en la que

Y_1 significa átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquílicos o alcoxi.

Como ejemplos se citan las aminas siguientes:

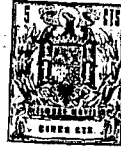
- cl 1,4-diaminobenceno,
- cl 1,3-diaminobenceno,
- 10. cl 1,3-diamino-4-metilbenceno,
- cl 1,3-diamino-4,6-diclorobenceno,
- cl 1,3-diamino-4-clorobenceno,
- cl 1,3-diamino-2,5-diclorobenceno,
- cl 1,4-diamino-2-clorobenceno,
- 15. cl 1,4-diamino-2-bromobenceno,
- cl 1,4-diamino-2,5-diclorobenceno,
- cl 1,4-diamino-2-metilbenceno,
- cl 1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno,
- cl 1,4-diamino-2,5-dietoxibenceno,
- 20. cl 1,3-diamino-4,6-dimetilbenceno,
- cl 1,3-diamino-2,6-dimetilbenceno,
- la 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina,
- la 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina,



344126

5. la 2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina,
el 4,4'-diaminodifenilo,
el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo,
el 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
el 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo,
el 1,4-diamino-2-trifluormetilbenceno,
el 3,3',5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo,
el 2,2',5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo,
el 3,3'-dicloro-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
10. la 4,4'-diaminodifenilcetona,
el 2,8-diaminocriseno,
el 4,11-diaminofluoranteno,
la 2,6-diaminonaftalina,
la 1,5-diaminonaftalina,
15. los diaminobenzotiazoles, como el 2-(4'-aminofenil)-
-6-aminobenzotiazol.

20. La condensación entre los haluros de ácido
carboxílico de la clase citada al principio y las aminas
se realiza convenientemente en medio acuoso. Bajo esta
condición se efectúa ya, en general fácilmente en forma
sorprendente a temperaturas, que se hallan en la zona de
ebullición de los disolventes orgánicos normales, como
tolueno, monoclorobenceno, diclorobenceno, tricloroben-
ceno, nitrobenceno y similares. Para acelerar la reacción
25. se recomienda utilizar generalmente, un agente ligador de
ácido, como acetato sódico exento de agua o piridina.



= 10 =

344126

Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y se obtienen por lo común en muy buen rendimiento y estado puro. Por lo pronto, es conveniente separar los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. En muchos casos se renuncia sin embargo, sin perjuicio, a la separación de los cloruros de ácido y la condensación se efectúa inmediatamente a continuación en la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.

5.

10.

Los nuevos colorantes representan pigmentos valiosos, que se pueden utilizar para diferentes aplicaciones de pigmentos, por ejemplo en forma finamente dividida para teñir seda artificial y viscosa o éteres de celulosa y ésteres de celulosa o de superpoliamidas o bien superpoliuretanos o poliésteres en la masa hilable, así como para la preparación de lacas teñidas o formadores de lacas, soluciones y

15.

productos de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales y resinas sintéticas, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquílicas, fonoplastos, poliolefinas, como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Además se pueden utilizar ventajosamente para la preparación de lápices de colores, preparados cosméticos, o placas para laminados.

20.



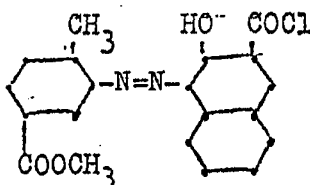
344126

Frente a los pigmentos disazoicos comparables descritos en la patente alemana 921 223 (Case 2814) se caracterizan, los obtenibles según la invención, por una mejor solidez a la luz.

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

EJEMPLO

10. 18.2 partes del colorante azoico del éster metílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico diazoado y del ácido 2,3-hidroxi-naftoico se suspenden en 100 partes de o-diclorobenceno. Se adiciona a la mezcla, 7 partes de cloruro de tionilo y 0,2 partes de dimetilformamida y se calienta durante 2 horas bajo agitación, de 110 a 120°. El compuesto cristalino uniforme precipitado se separa por succión en frío y se lava con un poco de o-diclorobenceno y benceno. Se seca en vacío de 50 a 60° y se obtienen 17 partes de cloruro de ácido carboxílico de colorante azoico de la fórmula



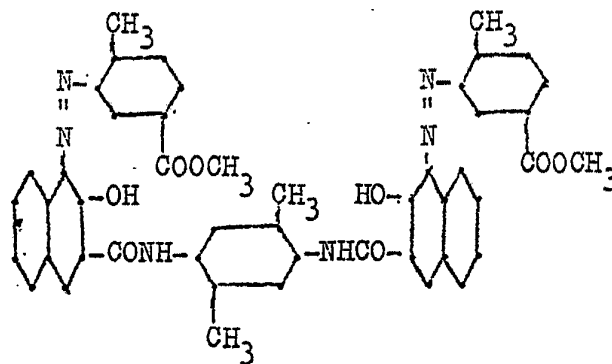


344126

Se deslían 16 partes del cloruro de ácido así preparado en 900 partes de o-diclorobenceno y se trata a 30° con una solución caliente de 2,7 partes de 2,5-dimetil-1,4-fenilcnodiamina en 300 partes de o-diciclobenceno. Se

5. calienta bajo agitación a 140° y se condensa durante 14 horas de 140 a 145°. La mezcla reaccional se filtra caliente, se lava con o-diclorobenceno caliente, a continuación con metanol y luego con agua. Tras el secado en vacío de 95 a 100°, se obtienen 15,3 partes de un polvo de pigmento rojo, granuloso blando, que tñe materias sintéticas, como cloruro de polivinilo, así como lacas, en tonos rojos brillantes, de solidez característica a la migración, al sobrelaqueado y a la luz. El colorante de pigmento posee la siguiente fórmula estructural.

15.



20.

En la siguiente tabla se describe otros derivados de amida de ácido de colorante azoico, que se obtienen



344126

al condensar según las indicaciones anteriores, dos moléculas del colorante azoico (respectivamente cloruro de ácido carboxílico de colorante azoico) de los componentes diazoicos citados en la columna I y los componentes de

5. copulación citados en la columna II con un mol de la diamina citada en la columna III. La columna IV indica el tono de color de una lámina de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento.

	I	II	III	IV	
10.	1	éster metílico del ácido 4-metil-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	rojo
	2	"	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
15.	3	"	"	2-metoxi-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
	4	"	"	2-metoxi-5-cloro-1,4-fenilendiamina	"
	5	"	"	2-metil-5-cloro-1,4-fenilendiamina	escarlata
20.	6	"	"	2-trifluorometil-1,4-fenilendiamina	"



= 14 =

344126

	I	II	III	IV	
5.	7	éster metílico del ácido 4-metil-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	bencidina	rojo
	8	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenileno diamina	burdeos
	9	"	"	2,5-dietoxi-1,4-fenileno diamina	"
10.	10	"	"	1,4-fenileno-diamina	"
	11	"	ácido 6-metoxi-2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetoxi-1,4-fenileno diamina	"
	12	"	ácido 6-bromo-2,3-hidroxinaftoico	"	rojo azulado
15.	13	éster etílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetil-1,4-fenileno-diamina	rojo
	14	éster fenílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico	"	"	"
	15	éster (4'-cloro)-fenílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico	"	"	"
20.	16	éster isopropílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico	"	"	"
	17	éster dimetílico del ácido 2-amino-tereftálico	"	2,5-dimetil-1,4-fenileno-diamina	"



= 15 =

344126

	I	II	III	IV	
	18	éster dietílico del ácido 2-amino-tereftálico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	bencidina	rojo
	19	éster fenílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
5.	20	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	rojo azulado
	21	"	"	2,5-dietoxi-1,4-fenilendiamina	"
10.	22	"	"	2-metoxi-5-cloro-1,4-fenilendiamina	rojo
	23	"	"	2-metoxi-5-metil-1,4-fenilendiamina	"
15.	24	éster (4'-cloro)-fenílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico	"	"	"
	25	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	rojo azulado
20.	26	éster (4'-cloro)-fenílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico	"	2-metoxi-5-cloro-1,4-fenilendiamina	rojo

344126

	I	II	III	IV
-	éster (2'-cloro)- -fenílico del áci- do 4-metil-3-amino- benzoico	ácido 2,3-hi- droxinaftoi- co	2,5-dimetil- -1,4-fenile- nodiamina	burdeos
5.	"	"	2-metoxi-5- -metil-1,4- -fenileno- diamina	rojo azulado
	"	"	4,4'-diamino- -difenilo	rojo
10.	éster (2',4',5'- -tricloro)-fení- lico del ácido 4-metil-3-amino- benzoico	"	2,5-dimetoxi- -1,4-fenile- nodiamina	"
	éster etílico del ácido 4-metil-3- -aminobenzoico	"	2-metoxi-5- -cloro-1,4- -fenileno- diamina	"
15.	éster (2'-metil)- -fenílico del á- cido 4-metil-3- -amino-benzoico	"	2,5-dimetil- -1,4-fenile- nodiamina	burdeos
	"	"	2,5-dietoxi- -1,4-fenileno diamina	pardo
	"	"	2,5-dimetoxi- -1,4-fenileno- diamina	burdeos
20.	éster (4'-metil)- -fenílico del á- cido 4-metil-3- -amino-benzoico	"	2,5-dimetil- -1,4-fenileno- diamina	rojo



= 17 =

344 126

	I	II	III	IV.	
5.	36	éster (4'-metil)- -fenílico del áci- do 4-metil-3-ami- nobenzoico	ácido 2,3- -hidroxi- naftoico	2,5-dimetoxi- -1,4-fenileno diamina	rojo azulado
	37	"	"	2-metoxi-5- -cloro-1,4- -fenileno- diamina	rojo
	38	éster (4'-fenil)- -fenílico del áci- do 4-metil-3-ami- no-benzoico	ácido 2,3- -hidroxi- benzoico	2-metoxi-5- -cloro-1,4- -fenileno- diamina	rojo
	39	"	"	2,5-dimetoxi- -1,4-fenile- nodiamina	rojo azulado
10.	40	éster (4'-metoxi)- -fenílico del ácido 4-metil-3- -amino-benzoico	"	2,5-dietoxi- -1,4-fenileno- diamina	pardo
	41	"	"	2,5-dimetoxi- -1,4-fenileno diamina	rojo azulado
	42	éster (4'-cloro)- -fenílico del ácido 4-amino-3- -metil-benzoico	"	2,5-dimetil- -1,4-fenileno- diamina	pardo
15.	43	éster (4'-cloro)- -fenílico del ácido 4-amino-3- -metil-benzoico	"	2,5-dimetoxi-1,4- -fenilenodiamina	"
	44	"	"	2-cloro-1,4-fe- nilenodiamina	"



344126

	I	II	III	IV
45	éster (4'-metil)fenílico del ácido 4-amino-3-metil-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	burdeos
5. 46	"	"	2-metoxi-5-cloro-1,4-fenilendiamina	pardo
47	éster metílico del ácido 4-amino-3-metil-benzoico	"	"	rojo
48	"	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"
10. 49	éster dimetílico del ácido 5-amino-isoftálico	"	3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo	"
50	éster fenílico del ácido 4-metil-3-amino-benzoico	"	2-metil-1,4-fenilendiamina	"
51	éster fenílico del ácido 4-metil-3-amino-benzoico	ácido 6-metoxi-2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	rubí
52	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	violeta rojizo
15. 53	éster metílico del ácido 4-metil-3-amino-benzoico	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	rojo azulado
54	"	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"

= 19 = 344126



	I	II	III	IV
55	éster ciclohexílico del ácido 4-metil-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	rojo
56	éster bencílico del ácido 4-metil-3-amino-benzoico	"	"	"
57	éster (4'-cloro-2'-metil)-fenílico del ácido 4-metil-3-amino-benzoico	"	"	"



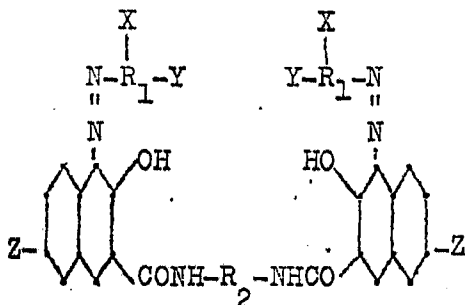
344126

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 11 755/66 del 15.8.66 y nº 919867 del 28.6.67, existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos de la fórmula

10.



en la que

- R_1 significa un radical bencénico,
- R_2 significa un radical arilénico,
- 15. X significa un grupo alquílico o de éster de ácido carboxílico,



= 21 =

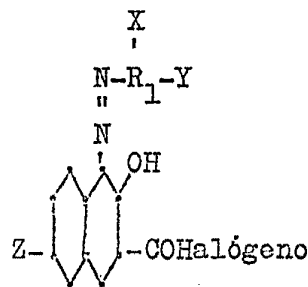
344126

Y significa un grupo de éster de ácido carboxílico

y

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

5. caracterizado porque un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

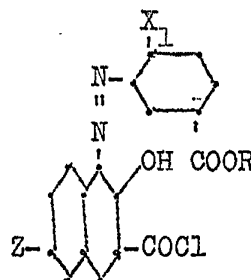


10.

se condensa en la proporción molar 2:1, con una diamina arilénica.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula

15.





344 126

en la que

R significa un grupo alquílico, cicloalquílico, aralkílico o arílico y

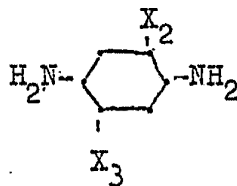
5.

X₁ significa un grupo metílico, carbalcoxi, carbonoxi y

Z tiene la significación indicada.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza una diamina de la fórmula

10.



15.

en la que

X₂ y X₃ significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquílicos o alcoxi o un grupo trifluormetílico.

4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza 1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno o

20.

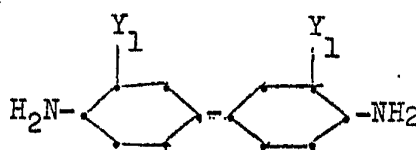
1,4-diamino-2,5-dialcoxi-bencenos.



344126

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza una diamina de la fórmula

5.

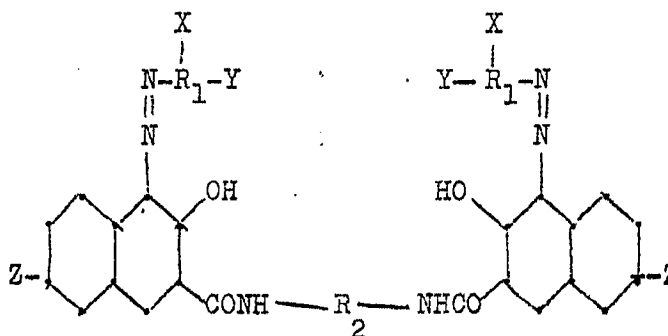


en la que

las Y_1 significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquílicos o alcoxi.

6. Procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos de la fórmula

15.



en la que

20. R_1 significa un radical bencénico,
 R_2 significa un radical arilénico,
X significa un grupo alquílico o de éster de ácido



344 126

carboxílico,

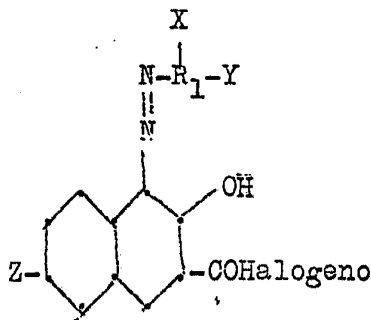
Y significa un grupo de éster de ácido carboxílico que se halla en posición para a X y

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o

5. un grupo alcoxi,

caracterizado porque se condensa en la proporción molar 2:1, un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

10.



con una arilendiamina.

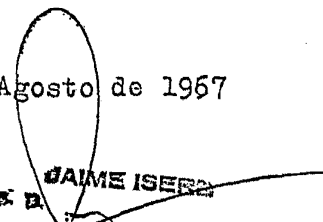
15.

7. Procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de Agosto de 1967

p.a.


D. JAIME ISERA
Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ