

Case 6005/E

344768

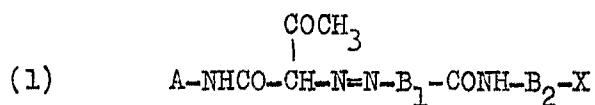
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos pigmentos colorantes monoazoicos, de la fórmula



5. en la que

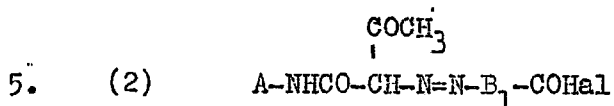
A significa un radical bencénico, naftalínico o benzotiazólico, eventualmente substituído,

B₁ y B₂ significan radicales bencénicos, eventualmente substituídos, y

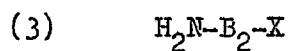
10. X significa un grupo carboarilido, aroilamino,

344768

ureido, alquilureido o arilureido,
si se condensa un haluro de ácido carboxílico de colorante
azoico, de la fórmula

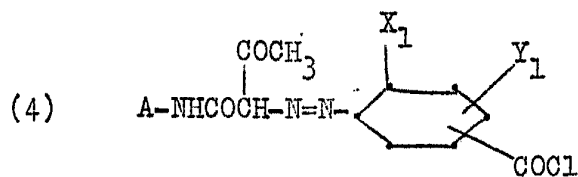


con una monoamina de la fórmula



10. Dado que los colorantes de este invento son pigmentos, quedan excluidos, como se comprende, los grupos hidrosolubilizantes, como los grupos de ácido sulfónico o de ácido carboxílico.

15. Se llega a colorantes sumamente valiosos por condensación de un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula



20. en la que

A tiene el significado ya expuesto,

X₁ significa un átomo de halógeno o un grupo al-

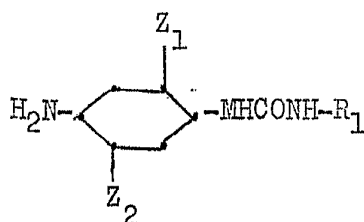
344768

quílico, alcoílico o carboalcoílico e

Y_1 representa un átomo de hidrógeno o de halógeno,
con una monoamina de la fórmula

5.

(5)



en la que

10.

R_1 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquí-
lico o aralquílico o un radical bencénico que
puede estar substituido, por ejemplo, por átomos
de halógeno o grupos de alquilo, de trifluoro-
metilo, de alcoxilo, ciano, nitro, carboalcoxilo,
alcancilamino o carbamido,

15.

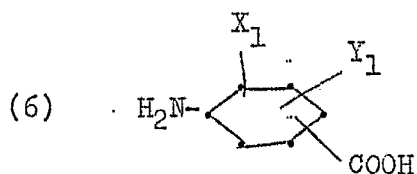
mientras que

Z_1 y Z_2 significan átomos de hidrógeno o de halógeno
o grupos de alquilo, de trifluorometilo o de
alcoxilo.

20.

Los ácidos carboxílicos en que se basan los
haluros se obtienen por copulación del compuesto diazoico
de un ácido aminobenzoico, en particular de uno de la fór-
mula

344768



5. con un compuesto acetoacético de la fórmula



donde

10. X_1 , Y_1 y A tienen el significado que se ha expuesto antes.

Como ejemplos de ácidos aminobenzoicos de la fórmula (6), cabe citar los siguientes:

15. el ácido 3-amino-4-cloro-benzoico,
el ácido 3-amino-4-metil-benzoico,
el ácido 3-amino-4-metoxi-benzoico,
el ácido 3-amino-4,6-dicloro-benzoico,
el ácido 3-amino-4-metoxi-6-cloro-benzoico
el ácido 3-amino-4-carbometoxi-benzoico,
20. el ácido 3-amino-4-carboetoxi-benzoico y
el ácido 4-amino-3-metilbenzoico.

344768

El compuesto de la fórmula (7) se obtiene de manera sencilla por actuación de dicetano o éster acetoacético sobre monoaminas aromáticas, como por ejemplo:

- 5. la 2,5-dimetoxi-4-cloro-anilina,
- la 2,5-dimetoxi-4-bromo-anilina,
- la 2,5-dietoxi-4-cloro-anilina,
- la 2,5-dietoxi-4-bromo-anilina,
- la 2,4-dimetil-anilina,
- la 2-cloroanilina,
- 10. la 2-metoxianilina,
- la 2-metoxi-4-benzoilamino-5-cloro-anilina,
- la alfa-naftilamina y
- el 6-etoxi-2-amino-benzotiazol.

- Los ácidos monocarboxílicos de colorante
- 15. azoico se tratan con agentes capacitados para transformar los ácidos carboxílicos en sus haluros (como los bromuros o cloruros), por ejemplo con tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo u oxicloruro de fósforo, pero en particular con cloruro de tionilo. El tratamiento con tales agentes
 - 20. halogenadores de los ácidos se efectúa convenientemente en disolventes orgánicos indiferentes, como los clorobencenos (por ejemplo, mono- o di-clorobenceno), el tolueno, el xileno, el benceno o el nitrobenzeno. Cuando se emplea cloruro de tionilo como agente clorurador del ácido, resulta
 - 25. conveniente actuar en presencia de dialquilformamidas, en

344768

particular dimetilformamidas.

5. Para la preparación de los haluros de ácido carboxílico es por lo general conveniente secar en primer lugar los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o eximirlos del agua accotrópicamente por ebullición en un disolvente orgánico. Este secado accótrofo puede realizarse si se quiere, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes halogenantes del ácido.

10. Los haluros de ácido carboxílico obtenibles de este modo se hacen reaccionar con monoaminas, en particular las de la fórmula (5).

Como ejemplos de monoaminas cabe citar:

a) aminas provistas de grupos de urea:

15. la 4-aminodifenilurea
la 4-amino-4'-metildifenilurea,
la 4-amino-4'-metoxidifenilurea,
la 4-amino-4'-clorodifenilurea,
la 4-amino-2,5-dimetildifenilurea,
la 4-amino-2,5-dimetil-4'-clorodifenilurea,
20. la 4-amino-2,5-diclorodifenilurea,
la 4-amino-2,5,4'-triclorodifenilurea,
la 4-amino-2-metil-5-cloro-difenilurea,
la 4-amino-2-metoxi-5-cloro-difenilurea,
25. la 4-amino-2-metoxi-5,4'-diclorodifenilurea,
la 4-amino-2,5-dicloro-4'-metoxidifenilurea,
la 4-amino-2,4'-dicloro-difenilurea,

344768

5. la 4-amino-2-cloro-3'-trifluorometildifenilurea,
la 4-amino-2,5-dimetilfenil-alfa-naftilurea,
la 4-aminofenil-alfa-naftilurea,
la 4-amino-2,5-dimetil-4'-metoxi-difenilurea,
la 4-amino-5-metoxi-2-clorodifenilurea,
la 4-amino-2'-cloro-5'-trifluorometildifenilurea,
la 4-amino-2'-cloro-5'-carbometoxi-difenilurea,
la 4-amino-2',4'-diclorodifenilurea,
la 4-amino-4'-metoxi-difenilurea,
10. la 4-amino-4'-acetilamino-difenilurea,
la 4-amino-4-carbometoxi-difenilurea,
la 4-amino-2,5-dimetilfenil-bencilurea,
la 4-amino-2,5-dimetil-4'-acetilamino-difenilurea,
la 4-aminofenil-metilurea,
15. la 4-amino-2,5-dimetilfenilmetil-urea,
la 4-amino-2,5-diclorofenil-metil-urea,
la 4-amino-2,5-diclorofenil-urea,
la 4-amino-2,5-dimetilfenil-urea y
la 4-aminofenil-urea;
20. b) benzoilaminoanilinas:
la 2,5-dicloro-4-benzoilamino-anilina,
la 2,5-dicloro-4-(4'-clorobenzoilamino)-anilina,
la 2,5-dicloro-4-(2',4'-diclorobenzoilamino)-anilina,
25. la 2,5-dicloro-4-(4'-metilbenzoilamino)-anilina,
la 2,5-dicloro-4-(4'-fenilbenzoilamino)-anilina,

344768

5. la 2,5-dimetil-4-benzoilamino-anilina,
la 2,5-dimetil-4-(4'-clorobenzoilamino)-anilina,
la 2,5-dimetil-4-(4'-metilbenzoilamino)-anilina,
la 2,5-dimetil-4-(4'-fenilbenzoilamino)-anilina,
la 2,5-dimetil-4-(4'-metoxibenzoilamino)-anilina,
la 2-metoxi-5-cloro-4-benzoilamino-anilina,
la 2-metoxi-5-cloro-4-(4'-clorobenzoilamino)-
anilina
10. la 2-cloro-5-metoxi-4-(4'-clorobenzoilamino)-ani-
lina y
la 2-cloro-5-metoxi-4-(4'-fenilbenzoilamino)-ani-
lina;
- c) arilamidas de ácido aminobenzoico:
15. la fenilamida de ácido 4-aminobenzoico,
la 4'-clorofenilamida de ácido 4-aminobenzoico,
la 2',4'-diclorofenilamida de ácido 4-aminoben-
zoico,
la 2'-cloro-5'-trifluorometilfenilamida de ácido
4-aminobenzoico,
20. la 3'-trifluorometilfenilamida de ácido 4-amino-3-
metilbenzoico,
la 4'-clorofenilamida de ácido 4-amino-3-metil-
benzoico,
25. la fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
la 2',4'-diclorofenilamida de ácido 4-cloro-3-

344768

amino-benzoico,

la 2',5'-diclorofenilamida de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico,

la fenilamida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico y

5. la 4'-clorofenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico.

La condensación entre los haluros de ácido carboxílico del tipo mencionado al principio y las aminas se efectúa convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones, se realiza por lo general con sorprendente facilidad, aún a temperaturas que se hallan en la gama de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobenzoceno y similares. Para acelerar la reacción, se recomienda por lo general emplear un agente 10. 15. 20. 25. acceptor de ácido, como acetato sódico anhidro o piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se obtienen con buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente segregar de antemano los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede renunciarse sin perjuicio a la segregación de los cloruros de ácido y hacer suceder la condensación inmediatamente a la preparación de los cloruros de ácido carboxílico. Los nuevos colorantes constituyen valiosos pigmentos amarillos que pueden emplear

344768

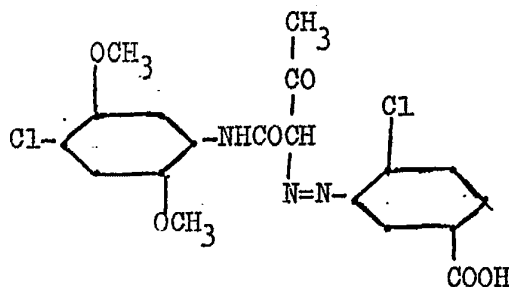
- se para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa, p éteres y ésteros de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos, o poliésteres en la masa para hilar, y asimismo para la preparación de barnices teñidos o formadores teñidos de barnices, soluciones y productos a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas (como poliéstireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno o poliacrilonitrilo), goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Se los puede emplear además ventajosamente para la fabricación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas laminadas. En comparación con los colorantes más cercanamente equiparables, los de la patente alemana 1 213 553, los colorantes de este invento se distinguen por mejor solidez a la luz.
5. 10. 15. 20.
- 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.

344768

EJEMPLO 1

Se agitan en 460 partes de o-diclorobenceno y 0,5 partes de dimetilformamida 7,7 partes del colorante a base de 1 mol de ácido 3-amino-4-clorobenzoico, diazoado, y 1 mol de 2,5-dimetoxi-4-cloro-1-acetoacetilaminobenceno, de la fórmula

10.



15.

20.

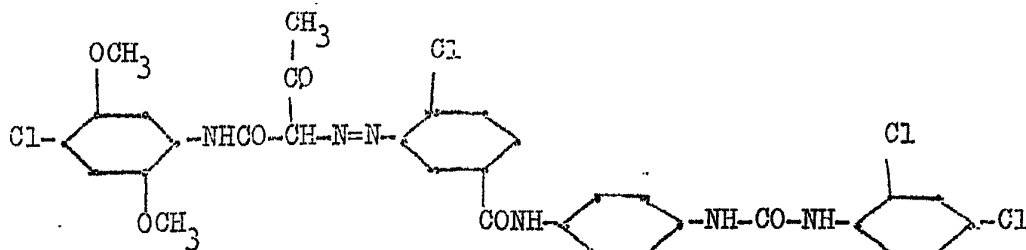
y se calienta a temperatura de 75 a 90°. A esta temperatura, se hacen afluir en el curso de 5 minutos 2,85 partes de cloruro de tionilo y se agita durante 2 horas todavía a 120 - 130°. El final de la reacción se reconoce en que cesa el desprendimiento de ácido clorhídrico y en que una muestra puesta bajo el microscopio presenta agujas uniformemente amarillas. Se deja enfriar hasta 30°, se separa por succión y se lava con 200 partes de benceno y luego con 150 partes de éter de petróleo. Después de secar en vacío

344768

a temperatura de 50 a 60°, se obtienen 7,1 partes del cloruro de ácido colorante, en forma de polvo cristalino amarillo.

5. 4,75 partes del cloruro de ácido obtenido antes se agitan en 100 partes de o-diclorobenceno con 0,2 partes de cloruro de tionilo y se calienta a temperatura de 80 a 85°. A continuación se añade una solución caliente de 3,0 partes de 4-amino-2',4'-dicloro-difenil-urea en 460 partes de o-diclorobenceno y se calienta durante 12 horas a temperatura de 140 a 145°. Luego se separa por succión, en caliente, el pigmento formado y se le lava con o-diclorobenceno caliente hasta que el filtrado sale incoloro. A continuación se expulsa con metanol frío el diclorobenceno y, para terminar, se lava a fondo con agua caliente.
10. Después de secar a temperatura de 60 a 90°, se obtienen 6,1 partes de un polvo blando, prácticamente insoluble en los disolventes corrientes y que, incorporado por laminación al cloruro de polivinilo, da tonos amarillos vivos, de buena solidez a la migración y a la luz. El pigmento corresponde
15. a la fórmula
- 20.

344768



5. En la tabla que sigue se describen otros pigmentos monoazoicos que se obtienen si, por el procedimiento que se ha descrito en el primer párrafo, se copula 1 mol de compuesto diazoico del ácido aminocarboxílico mencionado en la columna I con 1 mol del compuesto acetoacético de la amina citada en la columna II, se transforma en cloruro de ácido el ácido carboxílico de colorante monoazoico
10. obtenido y se le condensa con 1 mol de la amina mencionada en la columna III. La columna IV señala el matiz de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento obtenido.

344768

	I	II	III	IV
1.	ácido 3-amino- -4-clorobenzoi co	2,5-dimetoxi -4-cloroanili na	4-amino-2-metoxi-5,4'- dicloro-difenilurea	amarillo rojizo
5. 2	"	"	4-amino-2,4'-dicloro- difenilurea	"
3	"	"	4-amino-2,5'-dicloro- difenilurea	amarillo
4	"	"	4-amino-difenilurea	"
5	"	"	4-amino-2,5-dimetil- difenilurea	"
10. 6	"	"	4-amino-2,5-dimetil- -4'-cloro-difenilurea	"
7	"	"	4-amino-2-metoxi-5- cloro-difenilurea	amarillo verdoso
8	"	"	4-aminofenil-metil- urea	"
15. 9	"	"	4-amino-4'-metoxi- difenilurea	amarillo rojizo
10	"	"	4-amino-2,5-dimetil fenil-bencilurea	amarillo verdoso
20. 11	"	"	4-amino-2',4'-diclo- rodifenilurea	amarillo
12	"	"	4-amino-2,5-dicloro- fenil-metilurea	"
13	"	"	4-amino-2'-cloro-5'- -trifluorometil-di- fenilurea	amarillo rojizo
25. 14	"	"		

344768

	I	II	III	IV
14	ácido 3-amino- -4-clorobenzoi co	2,5-dimetoxi -4-cloroani- lina	3-amino-4-metil-2',5'- -dicloro-difenilurea	amarillo
5. 15	"	2,5-dimetoxi- -4-bromoanili na	4-amino-2,5-dicloro fenil-urea	"
16	"	"	4-amino-2,5-dicloro- -difenilurea	"
17	"	"	4-amino-2,5-dimetil- -difenilurea	"
10. 18	"	"	4-amino-2',4'-diclo ro-difenilurea	amarillo verdoso
19	"	"	4-amino-4'-clorodi- fenilurea	amarillo rojizo
20	"	"	4-amino-2-metoxi-5- cloro-(4'-acetilamino) -benzoilaminobenceno	amarillo
15. 21	"	"	4-amino-2,5-dietoxi- difenilurea	"
22	ácido 3-amino- 4,6-dicloroben zoico	2,5-dimetoxi- -4-cloroanili na	4-amino-2,5-dimetil- -4-clorodifenilurea	"
20. 23	"	"	4-amino-2,5-dicloro- difenilurea	amarillo rojizo
24	"	"	4-amino-2-metoxi-5- cloro-difenilurea	amarillo
25	"	"	4-amino-2',4'-diclo- difenilurea	"
26	"	"	4-amino-4'-acetilami- no-difenilurea	amarillo verdoso
25. 27	ácido 3-amino- -4-cloro-benzoi co	2-metoxi- anilina	4-amino-4'-cloro- -difenilurea	amarillo

344768

	I	II	III	IV	
	28	ácido 3-amino- -4,6-dicloro- benzoico	2,5-dimetoxi -4-cloroanili na	4-amino-2-metoxi-5-clo ro-(2',4'-dicloro)-ben zoilaminobenceno	amarillo
5.	29	"	"	4-amino-2,5,4-tricloro difenilurea	amarillo rojizo
	30	ácido 3-amino- -4-metil-benzoico	"	4-amino-2',4'-dicloro- -difenilurea	amarillo verdoso
	31	"	"	4-amino-2,5-dimetil- difenilurea	"
10.	32	"	"	4-amino-2,5-diclorodi- fenilurea	"
	33	"	"	4-amino-2,5-dimetil-4'- -clorodifenilurea	"
	34	"	"	4-amino-2-metoxi-5-clo ro-1-benzoilaminobenceno	"
15.	35	"	"	4-amino-2-metoxi-5- -clorodifenilurea	amarillo muy verdoso
	36	"	"	4-amino-2-etoxi-5- clorodifenilurea	"
	37	ácido 3-amino- -4-clorobenzoico	alfa-naf tilamina	4-amino-2-cloro-5- -5-metoxidifenilurea	amarillo rojizo
	38	"	"	4-amino-2,5-dimetil- difenilurea	amarillo
20.	39	"	"	4-amino-4'-clorodife nilurea	"
	40	"	"	4-amino-2,5-dicloro difenilurea	"

= 17 =

344768

EJEMPLO 2

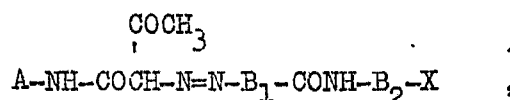
Se agitan conjuntamente 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1 y luego se lamina la mezcla en vaivén en una calandria de dos rodillos a 140° y durante 7 minutos. Se obtiene una hoja teñida de amarillo verdoso,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

344768

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 12 882/66 del 6.9.66 y 11 010/67 del 4.8.67, existiendo en ellas unidad de invención.

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



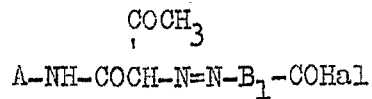
10. en la que

A significa un radical bencénico, naftalínico o benzotiazólico, eventualmente substituido,

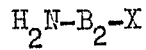
B₁ y B₂ significan radicales bencénicos, eventualmente substituidos, y

15. X significa un grupo aroilamino, carboarilido, ureido, alquilureido o arilureido, caracterizado por condensarse un haluro de ácido carboxílico de colorante azoico, de la fórmula

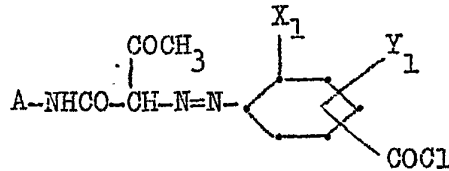
344768



con una monoamina de la fórmula



5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de un cloruro carboxílico de colorante azoico, de la fórmula



10.

en la que

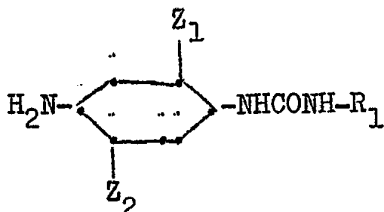
A tiene el significado expuesto antes,

X₁ significa un átomo de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico o carboalcoxílico e

15. Y₁ significa un átomo de hidrógeno o de halógeno.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse una monoamina de la fórmula

344768



5. en la que

R₁ significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o aralquílico, o un radical bencénico que puede estar substituido, por ejemplo, por átomos de halógeno o grupos de alquilo, trifluorometilo, alcoxilo, ciano, nitro, carboalcoxilo, alcanoilamino o carbamido,

10.

mientras que

Z₁ y Z₂ significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, de trifluorometilo o de alcoxilo.

15.

4. Procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes monoazcicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 20 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 5 de Septiembre de 1967
p.a.

JAIME ISERIN

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ