



345274

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

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Se sabe que por copulación de arilaminas diazoadas con arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico en medio acuoso se llega a pigmentos azoicos. Este procedimiento presenta, sin embargo, graves defectos en la realización
5. técnica, aún con naftenos simples. Así, por ejemplo, la disposición a reaccionar de la mayoría de los componentes azoicos es máxima en el campo alcalino, pero muchos compuestos diazoicos experimentan en el campo alcalino reacciones de descomposición o de transposición, las cuales en
 10. una copulación alcalina tendrían por consecuencia un desa-

345274



- rrollo sólo incompleto de la reacción y una impurificación de los colorantes que se originaran. Se sabe además que el pH dominante durante la copulación, además de otros factores, como influencia de la temperatura o influencia de las impurezas o de compuestos tensioactivos, condiciona las propiedades físicas del pigmento que se origina. Dado que las propiedades químicas (por ejemplo, capacidad de cubrimiento o poder de barnización, intensidad cromática y brillo) de un colorante pigmentario son de importancia decisiva para el uso en la práctica, en la preparación de la mayoría de los pigmentos azoicos resulta inevitable efectuar la copulación en una gama de pH en la que los componentes azoicos empleados se hallan, por falta de agrupaciones solubilizantes, en forma de suspensión. Así, por ejemplo, hay que preparar en medio ácido, en el que la copulación a veces transcurre muy despacio, gran número de pigmentos azoicos importantes en el aspecto técnico.
20. Otra desventaja técnica del procedimiento de copulación utilizado hasta ahora consiste en la defectuosa constancia de las propiedades de los pigmentos azoicos que se obtienen. Sin embargo, para las ramas de la industria que elaboran colorantes es de gran importancia que el fabricante de pigmentos azoicos entregue colorantes cuyas propiedades coincidan siempre con las de una muestra patrón, lo que se llama el tipo. La fabricación de pigmentos azoicos
- 25.



345274

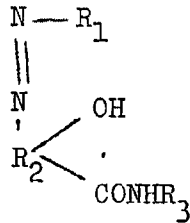
- conformes al tipo está asociada con riesgos considerables, pues es preciso encauzar el proceso de fabricación de modo que el colorante se presente directamente en la forma exigida por la práctica; pues los defectos de los colorantes pigmentarios no se pueden eliminar más tarde, porque la purificación (por ejemplo, mediante reprecipitación, como en los colorantes solubles) resulta imposible. El riesgo es por tanto muy grande porque pequeñas impurezas en los materiales de partida o divergencias ínfimas apenas perceptibles del método de trabajo cuidadosamente elaborado comprometen el resultado (véase Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición, volumen IV, pág. 157). Es además un hecho conocido por todos los expertos que, a pesar de la más minuciosa observación de las prescripciones, las propiedades del colorante originado pueden discrepar mucho de las del tipo a causa de influencias incontrolables.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si dichas dificultades surgen ya en las copulaciones con componentes diazoicos y azoicos sencillos, mucho peor es el caso con componentes más complicados, como los que se necesitan para preparar pigmentos azoicos de gran solidez a la luz y a la migración.
- 20.

- Ahora se ha descubierto que se llega de manera sencilla a colorantes azoicos puros, en una forma favorable para los fines pigmentarios y que corresponden a la fórmula
- 25.



345274



5.

en la que

R_1 significa un radical arílico,

R_2 significa un radical naftalínico en el que los grupos azoico, hidroxílico y carbonamido se hallan en posición 1,2,3,

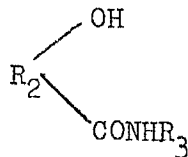
10.

R_3 significa un radical arílico y uno a lo menos de los radicales

R_1 o R_3 presenta un grupo acilamínico o un grupo de amida de ácido carboxílico o sulfónico, eventualmente substituido,

15.

si se calienta un naftol de la fórmula



20.

en un disolvente orgánico, eventualmente en un disolvente orgánico-acuoso, de preferencia en presencia de un ácido.

Las arildiazoamidas que deben emplearse según

25.

345274



este procedimiento se obtienen por procedimiento conocido, mediante condensación de una sal de arildiazonio con una amina primaria, o de preferencia con una amina secundaria. Para este fin son aptas las más diversas aminas, por ejemplo:

- 5. - las aminas alifaticas, como
 - la metilamina,
 - la etilamina,
 - la etanolamina,
 - la propilamina,
 - 10. la butilamina,
 - la hexilamina
- y en particular
 - la dimetilamina,
 - la dietilamina,
 - 15. la dietanolamina,
 - la metiletanolamina,
 - la dipropilamina o
 - la dibutilamina,
 - el ácido aminoacético,
 - 20. el ácido metilaminoacético,
 - el ácido butilaminoacético,
 - el ácido aminoetansulfónico,
 - el ácido metilaminoetansulfónico,
 - 25. el ácido guaniletansulfónico y
 - el ácido alfa-aminoetilsulfúrico;

345274



- las aminas alicíclicas, como
 - la ciclohexilamina,
 - la N-notilciclohexilamina y
 - la diclohexilamina;
- 5. - las aminas aromáticas, como
 - el ácido 4-aminobenzoico,
 - el ácido sulfanílico,
 - el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico,
 - la (4-sulfófenil)-guanidina,
- 10. el ácido 4-N-metilaminobenzoico,
- el ácido 4-etilaminobenzoico,
- el ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico y
- el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico;
- las aminas heterocíclicas, como
- 15. la piperidina,
- la norfolina,
- la pirrolidina y
- el dihidroindol;
- y por último también
- 20. la cianamida sódica o
- la dicianidamida.

25. Por lo general, los compuestos diazoamínicos obtenidos tienen difícil solubilidad en agua fría y pueden, eventualmente después de salificación, separarse del medio reaccional en forma cristalizada. En muchos casos, las tor-

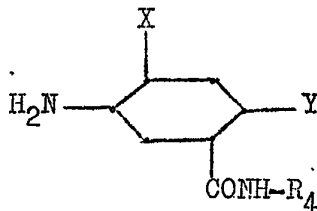
345274



tas de prensa húmedas pueden emplearse para la reacción ulterior. En casos individuales puede resultar ventajoso deshidratar las diazoamidas por secado en vacío, antes de la reacción, o, después de suspender la torta de prensa húmeda en un disolvente, eliminar el agua por destilación azeotrópica.

Las arilaminas de las que se obtienen las sales de diazonio por diazoación corresponden preferentemente a la fórmula

10.



15.

en la que

X significa un átomo de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, nitro o carboalcoxilo,

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno y

20. R₄

significa un átomo de hidrógeno o un radical bencénico, eventualmente substituido, por ejemplo por átomos de halógeno o grupos de alquilo, trifluorometilo, alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo o alcanoilamino.

25.

Como ejemplos cabe señalar las arilaminas siguientes:



345274

- la anilina y, en particular, las anilinas halogenadas,

como

- la 2-, 3- o 4-cloroanilina,
- la 3,4-dicloroanilina,
- 5. la 2,3-dicloroanilina,
- la 2,4-dicloroanilina,
- la 2,5-dicloroanilina,
- la 2,6-dicloroanilina,
- la 2,4,5-tricloroanilina,
- 10. la 2,4,6-tricloroanilina,
- la 2-, 3- o 4-bromoanilina,
- la 2,4-dibromoanilina,
- la 2,5-dibromoanilina,
- la 2-metil-5-cloroanilina,
- 15. la 2-metil-4-cloroanilina,
- la 2-metil-3-cloroanilina y
- la 3-cloro-5-trifluorometil-anilina;

- las nitroanilinas, como

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

345274



- las alcoxi- y fenoxi-anilinas, como
- la 2- y 4-metoxianilina,
 - la 2- y 4-etoxianilina,
 - la 3-cloro-4-metoxianilina,
 - 5. la 2-metoxi-5-nitroanilina,
 - la 2-metoxi-5-cloroanilina,
 - la 2-metoxi-5-trifluorometil-anilina,
 - el éter 2-amino-4-trifluorometil-4'-cloro-difenílico,
 - la 2-nitro-4-etoxianilina,
 - 10. la 2-metoxi-4-cloro-5-metil-anilina,
 - el éter 2-amino-4-cloro-difenílico,
 - el éter 2-amino-2,4-dicloro-difenílico,
 - el éter 2-amino-4,4'-dicloro-difenílico y asimismo
 - el éster metílico de ácido 1-amino-2-carboxílico,
 - 15. el éster metílico de ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxí-
lico,
 - el éster metílico de ácido 2-amino-5-nitrobenzoico,
 - el trifluoruro 4-amino-3-nitro-benzoico,
 - el trifluoruro 2-amino-5-nitro-benzoico,
 - 20. el éster metílico de ácido 1-amino-2-metil-bencen-5-
carboxílico,
 - la metilamida de ácido 1-amino-2-cloro-bencen-5-car-
boxílico,
 - el éter 2-amino-4-trifluorometil-difenílico,
 - 25. la 2,5-dimetoxi-4-benzoilamino-anilina,
 - la 2,5-dietoxi-4-benzoilamino-anilina,



345274

- la 2,5-dimetil-4-benzoilamino-anilina,
la 2-cloro-5-metoxi-4-benzoilamino-anilina,
la 2-metoxi-5-metil-4-benzoilamino-anilina,
pero en particular
5. la amida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
la anilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
la 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
la amida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
10. la 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
la 2'-cloro-5'-carbometoxianilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
la 3'-cloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
15. la 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
la 3'-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
la 3',5'-bis-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
20. la 2',4',5'-tricloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
la 2',5'-dicloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,
25. la 2',4'-dicloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,

345274



- la 3'-trifluorometilanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,
- la 3'-cloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,
5. la amida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,
- la 3'-trifluorometilanilida de ácido 5-amino-4-metoxi-2-clorobenzoico,
- la 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
10. la 3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
- la amida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la anilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la 3'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
15. la 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la 2',4',5'-tricloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la anilida de ácido 4-carbometoxi-3-aminobenzoico,
20. la 3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-carboetoxi-3-aminobenzoico,
25. la 3',5'-bis-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,



345274

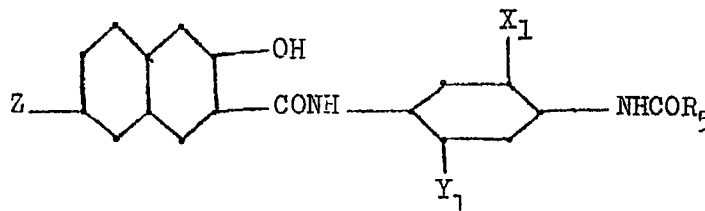
- la 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la 2',5'-dimetoxi-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
5. la 2',5'-dimetil-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzenosulfónico y
- la 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzenosulfónico.
- 10.

Los compuestos diazoamínicos de estas bases deben copularse con arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico, y uno por lo menos de los componentes debe presentar un grupo acilamínico o un grupo, eventualmente sustituido, de amida de ácido carboxílico.

15.

Particular interés tienen las arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula

20.



25. en la que



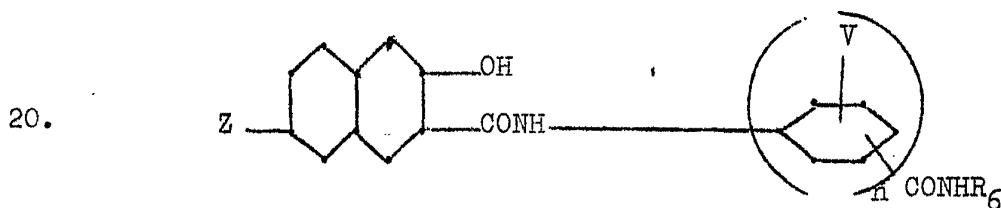
345274

X_1 e Y_1 significan átomos de hidrógeno o de halógeno, o grupos de alquilo o alcoxilo,

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, o un grupo de alcoxilo y

- 5. R_5 significa un grupo alquílico, eventualmente substituido; un radical bencénico, eventualmente substituido (por ejemplo, por átomos de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo o carboalcoxilo); un grupo de alcoxilo, amino o alquilamino; o un grupo fenilamínico, eventualmente substituido en el radical fenílico (por ejemplo, por átomos de halógeno o grupos de alquilo, trifluorometilo, alcoxilo, nitro, ciano o carboalcoxilo).
- 10.
- 15.

Igualmente conducen a colorantes interesantes las arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula



en la que

- 25. V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, fenoxilo, carboalcoxilo o alquilmercapto,

345274



- z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno.
o un grupo de alcóxido,
- R₆ significa un átomo de hidrógeno o un radical
fenílico, eventualmente sustituido (por ejemplo,
por átomos de halógeno o grupos de alquilo, al-
coxilo, fenóxido o carboalcoxilo) y
5. n significa el número 1 ó 2.

Como ejemplos cabe citar las siguientes ani-
lidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico:

10. la anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la o-toluidida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la p-toluidida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la o-anisidida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
15. la p-anisidida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la p-fenetidida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dimetoxianilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dimetoxi-4'-cloroanilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
20. la 2',4'-dimetoxi-5'-cloroanilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la alfa-naftilamida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la beta-naftilamida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 4'-formilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
25. la 4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 4'-propionilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,

345274



- la 4'-butirilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
- la 4'-cloroacetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
5. la 4'-tricloroacetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
- la 4'-fenoxiacetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
- la 4'-crotonilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
10. la 4'-cinamoilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
- la 4'-carbometoxiamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
15. la 2'-metil-4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
- la 2'-cloro-4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
20. la 2'-metoxi-4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
- la 2',5'-dimetil-4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
- la 2',5'-dimetil-4'-formilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
25. la 2',5'-dimetil-4'-cinamoilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,



345274

- la 2',5'-dimetil-4'-bencensulfonilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
- la 2',5'-dimetil-4'-nicotinilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
5. la 2',5'-dimetil-4'-tiofen-1'-carbonilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
- la 2',5'-dimetil-4'-carboctoxiamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
- la 2',5'-dicloro-4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
10. la 2',5'-dicloro-4'-cinamoilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
- la 2',5'-diotoxi-4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
15. la 2',5'-dimetoxi-4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
- la 2'-cloro-5'-metil-4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
- la 2'-cloro-5'-metoxi-4'-acetilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
20. la 4'-benzoilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
- la 2',5'-dicloro-4'-benzoilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
- la 2',5'-dicloro-4'-(4"-clorobenzoilamino)-anilida de ácido 2,3-hidroxi-naftoico,
- 25.



345274

- la 2',5'-dicloro-4'-(2'',4''-diclorobenzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dicloro-4'-(2'',5''-diclorobenzoilamino)-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
5. la 2',5'-dicloro-4'-(4''-metilbenzoilamino)-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la (2'',5''-dicloro)-anilida de ácido 2,5-dimetoxi-4-(2'-hidroxi-3'-naftoil-amino)-bencensulfónico,
la 2',5'-dicloro-(4''-fenilbenzoilamino)-anilida de
10. ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dimetil-4'-benzoilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dimetil-4'-(4''-clorobenzoilamino)-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
15. la 2',5'-dimetil-4'-(2'',4''-diclorobenzoilamino)-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dimetil-4'-(2'',5''-diclorobenzoilamino)-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dimetil-4'-(4''-metilbenzoilamino)-
20. anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dimetil-4'-(4''-fenilbenzoilamino)-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dimetil-4'-(4''-metoxibenzoilamino)-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
25. la 2'-cloro-5'-metil-4'-benzoilamino-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,

345274



- la 2'-cloro-5'-metil-4'-(4"-clorobenzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2'-cloro-5'-metil-4'-(2",5"-diclorobenzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
5. la 2'-cloro-5'-metil-4'-(4"-metilbenzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2'-cloro-5'-metil-4'-(4"-fenilbenzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2'-metoxi-5'-cloro-4'-benzoilamino-anilida de
10. ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2'-metoxi-5'-cloro-4'-(4"-clorobenzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2'-metoxi-5'-cloro-4'-(2",5"-diclorobenzoila-
mino)-anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
15. la 2'-metoxi-5'-cloro-4'-(4"-metilbenzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2'-metoxi-5'-cloro-4'-(4"-fenilbenzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 4'-(4"-carbometoxi-benzoilamino)-anilida de
20. ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dicloro-4'-(4'-carboctoxi-benzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 2',5'-dimetil-4'-(4"-carbometoxi-benzoilamino)-
anilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,
25. la 4'-(4"-clorobenzoilamino)-anilida de ácido
2,3-hidroxinaftoico,



345274

- la 4'-(4"-metilbenzoilamino)-anilida de ácido
2,3-hidroxinaftoico,
la 4'-(4"-metoxibenzoilamino)-anilida de ácido
2,3-hidroxinaftoico,
5. la 4'-(3"-acetilamino-benzoilamino)-anilida de
ácido 2,3-hidroxinaftoico,
la 4'-(4"-fenilbenzoilamino)-anilida de ácido
2,3-hidroxinaftoico,
10. así como las anilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico obteni-
bles por reacción de cloruro de ácido 2,3-hidroxinaftoico
con las ureas siguientes:
la 4-amino-difenilurea,
la 4-amino-4'-cloro-difenilurea,
15. la 4-amino-4'-metil-difenilurea,
la 4-amino-4'-metoxi-difenilurea,
la 4-amino-2-metil-difenilurea,
la 4-amino-3-metil-difenilurea,
la 4-amino-2-cloro-difenilurea,
20. la 4-amino-2,5-dimetil-difenilurea,
la 4-amino-2,5-dimetil-4'-cloro-difenilurea,
la 4-amino-2,5,4'-trimetil-difenilurea,
la 4-amino-2,5-dicloro-difenilurea,
la 4-amino-2,5,4'-tricloro-difenilurea,
25. la 4-amino-2-metil-5-cloro-difenilurea,
la 4-amino-2-metoxi-5-cloro-difenilurea,

345274



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



345274

- la 4-amino-4'-acetilamino-difenilurea,
- la 4-amino-4'-carbometoxi-difenilurea,
- la 4-amino-2',4'-dicloro-difenilurea,
- la 4-amino-2,5-dimetoxi-difenilurea,
- 5. la 4-amino-2,5-dimetoxi-4'-cloro-difenilurea,
- la 4-amino-2,5-dimetilfenil-bencilurea,
- la 4-aminofenil-bencilurea,
- la 4-aminofenil-butilurea,
- la 4-aminofenil-metilurea,
- 10. la 4-amino-5-cloro-2-metoxi-4'-acetilamino-difenilurea,
- la 4-amino-2,5-dimetil-4'-acetilamino-difenilurea,
- la 4-amino-5-cloro-2-metoxifenil-metilurea,
- la 4-amino-2,5-dimetilfenil-metilurea,
- 15. la 4-amino-2,5-diclorofenil-metilurea,
- la 4-amino-2',4',5-tricloro-2-metoxi-difenilurea y
- la 4-amino-2-metilfenil-metilurea.

20. Por último, cabe citar todavía las arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico obtenibles por condensación de cloruro de ácido 2,3-hidroxinaftoico con las arilidas de ácido aminobenzoico siguientes:

- la fenilamida de ácido 4-aminobenzoico,
- la 4'-clorofenilamida de ácido 4-aminobenzoico,
- 25. la 2'-4'-diclorofenilamida de ácido 4-aminobenzoico,

345274



- la 2'-cloro-5'-trifluorometilfenilamida de ácido
4-aminobenzoico,
- la 3'-trifluorometilfenilamida de ácido 4-amino-
3-metilbenzoico,
5. la 4'-clorometilamida de ácido 4-amino-3-metilben-
zoico,
- la fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
la 2',4'-diclorofenilamida de ácido 4-cloro-3-
aminobenzoico,
10. la 2',5'-diclorofenilamida de ácido 4-cloro-
3-aminobenzoico,
- la 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido
4-cloro-3-aminobenzoico,
- la fenilamida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
15. la fenilamida de ácido 3-aminobenzoico,
- la 2',5'-diclorofenilamida de ácido 3-amino-
benzoico,
- la 2',4',5'-triclorofenilamida de ácido 3-amino-
benzoico,
20. la 2'-cloro-5'-trifluorometilfenilamida de ácido
3-aminobenzoico,
- la 3'-trifluorometilfenilamida de ácido 3-amino-
benzoico,
- la 2',5'-diclorofenilamida de ácido 4-metil-3-
aminobenzoico,
25. la 2',4',6'-triclorofenilamida de ácido 4-metil-
3-aminobenzoico,

345274



- la 3'-trifluorometilfenilamida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
- la 2'-cloro-5'-trifluorometilfenilamida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
5. la 2'-cloro-5'-carboetoxifenilamida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
- la 3'-clorofenilamida de ácido 5-amino-2,4-diclorobenzoico,
- la 2',4'-diclorofenilamida de ácido 5-amino-2,4-diclorobenzoico,
10. la 2',5'-diclorofenilamida de ácido 5-amino-2,4-diclorobenzoico,
- la 2',4',5'-triclorofenilamida de ácido 5-amino-2,4-diclorobenzoico,
15. la 3'-trifluorometilfenilamida de ácido 5-amino-2,4-diclorobenzoico,
- la 2',4'-dicloro-5'-carbo-p-clorofenoxi-fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
- la 2',5'-diclorofenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
20. la 2'-cloro-5'-trifluorometil-fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico y
- la 3',5'-di-trifluorometil-fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico.
25. La copulación del compuesto diazoamínico con

345274



- el naftol se efectúa en un disolvente orgánico, por ejemplo clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenceno, piridina, etilenglicol, éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, dimetilformamida, ácido fórmico o ácido acético. Cuando se
5. emplean disolventes que son miscibles con el agua, no es necesario utilizar los compuestos diazoamínicos en forma anhidra; pueden emplearse, por ejemplo, las tortas del filtro de succión, húmedas de agua. La disociación del compuesto diazoamínico que precede a la copulación se efectúa en medio ácido.
10. Si se emplean disolventes neutros, es necesaria la adición de un ácido, por ejemplo cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético.

- La copulación se efectúa convenientemente
15. en caliente, de preferencia a temperaturas entre 80 y 180° C, y se desarrolla por lo general de manera muy rápida y completa.

- Gracias a su insolubilidad, los pigmentos obtenidos pueden aislarse de la mezcla reaccional separándolos por filtración. Como los productos secundarios quedan en la
20. solución, los pigmentos obtenidos se presentan con extraordinaria pureza. Por lo tanto, en la mayoría de los casos resulta innecesario el tratamiento posterior con disolventes orgánicos que es preciso para los pigmentos que se obtienen por la vía
25. de la copulación acuosa. Otras ventajas del procedimiento de este invento son el gran rendimiento, la forma favorable pa-



345274

ra la técnica pigmentaria y la constancia de las propiedades de los pigmentos obtenidos.

- Los pigmentos obtenibles según el procedimiento pueden, gracias a sus propiedades favorables, emplearse para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ósteros de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, y asimismo para preparar barnices teñidos o formadores teñidos de barnices, soluciones o 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 el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno y el poliacrilonitrilo), goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Pueden emplearse además ventajosamente en la fabricación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas de laminación.
- 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.

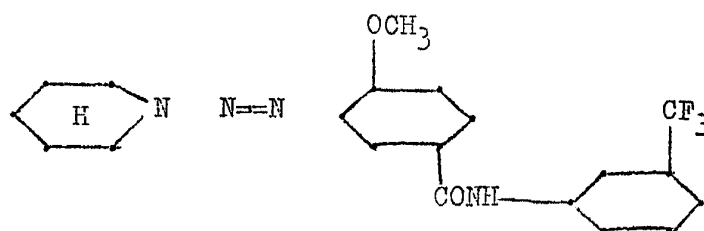


345274

EJEMPLO 1

Se suspenden en 800 partes de o-diclorobenceno
40,6 partes del compuesto diazoamínico de la fórmula

5.



10.

(preparado por copulación de (3'-trifluorometil)-anilida
diazuada de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico con piperidina,
en medio alcalino) y 38,2 partes de (4'-benzoilamino)-anilida
de ácido 2-hidroxi-3-naftoico; se calienta hasta temperatura

15.

de 60 a 70° y se trata la suspensión con 80 partes de ácido
acético glacial. Se prosigue la agitación durante una hora,
a temperatura de 120 a 130°, y al cabo de dicho tiempo que-
dan terminadas la disociación del compuesto diazoamínico

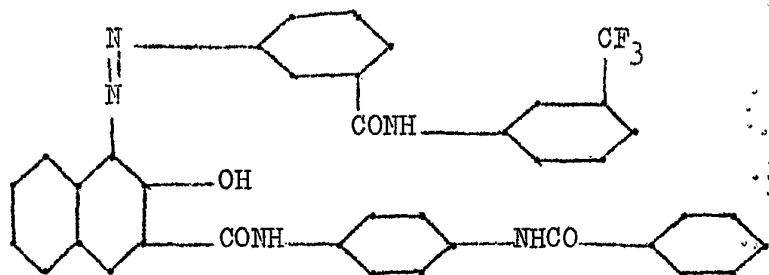
20.

y la copulación a pigmento en medio puramente orgánico. Se
separa el pigmento rojo por filtración en caliente y se le
lava con o-diclorobenceno caliente, con metanol y con agua.
Después de secar en vacío a 80°, se obtienen 65,5 partes del
colorante monoazoico de la fórmula

345274



5.



10.

lo que corresponde a un rendimiento de 93 %. El pigmento es difícilmente soluble hasta insoluble en los disolventes usuales y tiñe el cloruro de polivinilo con tonos rojos azulados, de excelente solidez a la luz, al sobreclaqueado y a la migración. Se obtienen iguales resultados si en este ejemplo se emplea, en lugar del compuesto diazoamínico puro, una torta de prensa con 10 % aproximadamente de contenido de agua.

15.

De manera correspondiente pueden hacerse reaccionar compuestos diazoamínicos con naftoles para formar pigmentos.

20.

En la tabla que sigue, se reseña una serie de otros pigmentos que se obtienen si los compuestos diazoamínicos obtenibles a partir de los compuestos diazoicos de los aminobencenos mencionados en la columna I y las aminas mencionadas en la columna II se copulan, siguiendo las indicaciones de este ejemplo, con los componentes azoicos reseñados en la columna III. La columna IV indica el matiz de las hojas de cloruro de polivinilo teñidas con el pigmento respectivo.

25.



345274

	I	II	III	IV
1	(2',5'-dicloro)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	metil- taurina	(4'-[4"-fenil]-benzoil amino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo
2	"	dietyl- amina	(4'-[4"-metoxi]-benzoil amino-2'-metoxi)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	escarlata
3	"	"	(4'-[4"-cloro]-benzoil amino-2'-metoxi-5'-metil)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	"
4	(2',4'-dicloro)-anilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico	piperi- dina	(4'-benzoil amino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	"
5	(3'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-metil-3-amino-benzoico	"	"	rojo
6	(3'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico	sarco- sina	(2',5'-dimetil-4'-benzoil amino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo azulado
7	"	ácido sulfaní- lico	(2',5'-dimetoxi-4'-[4"-cloro]-benzoil amino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	"
8	"	"	(4'-benzoil amino)-anilida de ácido 6-bromo-2-hidroxi-3-naftoico	burdeos

345274



	I	II	III	IV
9	(3'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico	piperidina	(4'-benzoilamino)-anilida de ácido 6-metoxi-2-hidroxi-3-naftoico	violado rojizo
10	(2',5'-dicloro)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	"	(2"-cloro-5"-trifluorometil)-anilida de ácido 3-metil-4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benzoico	anaranjado
11	"	sarcosina	(2',5'-dimetil-4'-bencensulfonilamino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	azul marino
12	2,5-dimetoxi-4-benzoil aminoanilina	ácido amino acético	anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	"
13	(2',5'-dicloro)-anilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico	piperidina	(2"-cloro-5"-trifluorometil)-anilida de ácido 4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benzoico	anaranjado rojizo
14	(2',5'-dicloro)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	"	(4'-[4"-carbometoxi]-benzoilamino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	escarlata
15	(2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	"	(4'-[4"-cloro]-benzoil amino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	"

345274



	I	II	III	IV
16	trifluoruro 4-cloro-3-aminobenzoico	pipcri- dina	(4'-benzoilamino)- anilida de ácido 2- hidroxi-3-naftoico	anaran- jado
17	2,4,5-tricloroanilina	"	"	escarlata
18	"	"	4'-[4"-cloro]-ben- zoilamino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3- naftoico	"
19	trifluoruro-4-amino- 3-nitrobenzoico	morfolina	3-(2'-hidroxi-3'- naftoilamino)-4- cloro(2"-cloro-5"- trifluorometil)- anilida	anaran- jado
20	2-metoxi-5-cloro-4- benzoilaminoanilina	dietanola mina	(4'-benzoilamino)-anili- da de ácido 2-hidroxi- 3-naftoico	violado
21	(3'-trifluorometil)- anilida de ácido 4- metoxi-3-aminobenzoico	dimetila mina	(2',5'-dimetil-4'- acetilamino)-anili- da de ácido 2- hidroxi-3-naftoico	rojo azulado
22	"	cianamida	(4'-benzoilamino)-ani- lida de ácido 2- hidroxi-3-naftoico	diotila- mina
23	"	dietila- mina	(2",5"-dicloro)-anili- da de ácido 2,5-di- metoxi-4-(2'-hidroxi- 3'-naftoilamino)-ben- censulfónico	rojo



345274

	I	II	III	IV
24	(2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida de ácido 2,4-dicloro-5-amino-benzoico	ciclohexilamina	(2'',5''-dicloro)-anilida de ácido 4-(2''-hidroxi-3''-naftoilamino)-benzoico	anaranjado
25	trifluoruro de 4-etilsulfon-3-aminobenceno	"	(4'-[4''-metoxi]-benzoilamino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	
26	trifluoruro de 4-etilsulfon-3-aminobenceno	piperidina	(4'-[4''-carbometoxi]-benzoilamino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	amarillo anaranjado
27	3-cloro-2-metilanilina	piperidina	(4'-[4''-cloro]-benzoilamino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	burdeos
28	5-cloro-2-metoxianilina	piperidina	4-benzoilaminoanilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo azulado
29	2,5-dicloroanilina	dietilamina	(4'-[4''-cloro]-benzoilamino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	escarlata
30	éster metílico de ácido antranílico	dietilamina	(4'-[4''-cloro]-benzoilamino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	anaranjado
31	(2',4'-dicloro)-anilida de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico	piperidina	beta-naftilamida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo



345274

	I	II	III	IV
32	(2',4',5'-tricloro)-anilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	piperidina	beta-naftilamida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo
33	(3'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-metoxi-3-amino-benzoico	"	4'-acetilamino-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo azulado
34	anilida de ácido 4-metoxi-3-amino-benzoico	"	4'-benzoilamino-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	"
35	(2'-cloro-5'-trifluorometil)-anilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico	dietilamina	4'-benzoilaminoanilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	"

EJEMPLO 2

5. 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 párrafo primero del Ejemplo 1 y luego se lamina la mezcla en vaivén a 140° en una calandria de dos rodillos, durante 7 minutos. Se obtiene una hoja pura, teñida de rojo azulado y de muy buena solidez a la luz y a la migración.



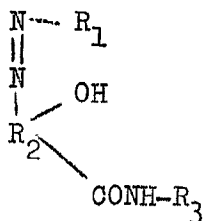
345274

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms. 13686/66 del 22 septiembre de 1.966 y 11360/67 del 11 de Agosto de 1.967, existiendo en ellas unidad de invención.

1.- Procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes azoicos de la fórmula

5.



en la que

10.

R₁ significa un radical arílico,

R₂ significa un radical naftalínico en el que los grupos azoico, hidroxílico y de ácido carboxílico se hallan en posición 1,2,3,

15.

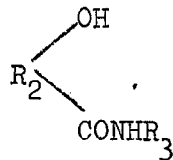
R₃ significa un radical arílico y uno a lo menos de los radicales

R₁ o R₃ presenta un grupo acilamínico o un grupo, eventualmente substituido, de amida de ácido carboxílico o sulfónico,

20.

caracterizado por calentarse un compuesto diazoamínico, que contiene el radical R₁, con un naftol de la fórmula

345274

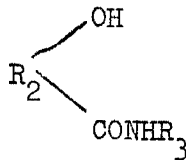


5.

en un disolvente orgánico, eventualmente en un disolvente orgánico-acuoso.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por calentarse en presencia de un ácido el compuesto diazoamínico, que contiene el radical R_1 , con un naftol de la fórmula

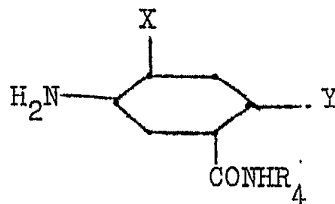


15.

en un disolvente orgánico, eventualmente en un disolvente orgánico-acuoso.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos diazoamínicos preparados a partir de aminas de la fórmula





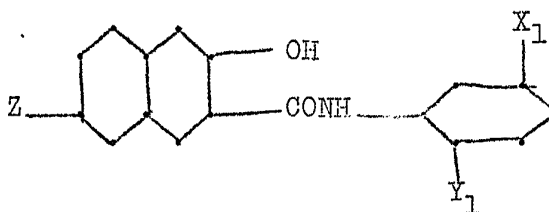
345274

en la que

- X significa un átomo de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, nitro o carboalcoxilo,
- Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno y
- 5. R_4 significa un átomo de hidrógeno o un radical bencénico, eventualmente substituido.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse arilidas de ácido 2,3-hid. naftoico de la fórmula

10.



15.

donde

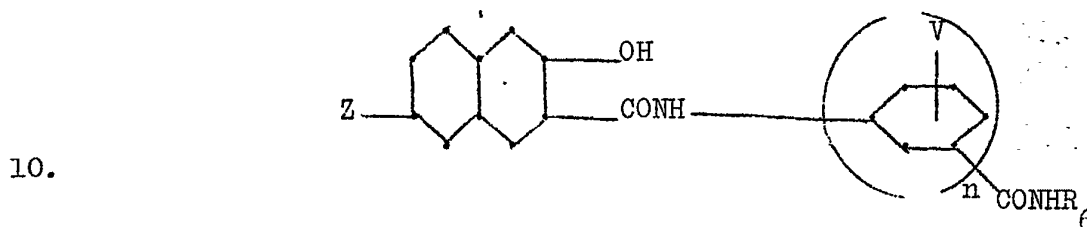
- X_1 e Y_1 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo,
- 20. R_5 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alifático o alcoxílico o un grupo arílico eventualmente substituido (en particular, un grupo fenílico), un grupo amínico, un grupo alquilamínico o un grupo (eventualmente substituido)
- 25. arilamínico y

345274



Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoílico.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse arílicas de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula



en la que

15. V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, fenoxilo, carboalcoxilo o alquilmercapto,

R₆ significa un átomo de hidrógeno o un grupo, eventualmente substituido, de fenilo,

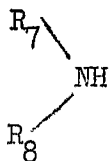
Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alcoxilo y

20. n significa el número 1 ó 2.

25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse compuestos diazoamínicos que se obtienen por reacción de la correspondiente sal diazónica con una amina de la fórmula



345274



5. en la que

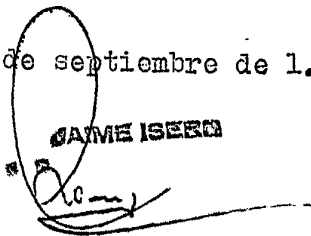
R_7 y R_8 significan radicales alquílicos y también, juntos con el átomo de nitrógeno, pueden formar un anillo heterocíclico.

7.- Procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes azoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 37 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,

Madrid, a, 21 de septiembre de 1.967

p.a.


JAMÉ ISEBO

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ