



CASE 6017/E

345275

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 AZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada 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 técnica, aun 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 transposición, las cuales en una copulación alcalina tendrían por consecuencia un desa-

5.

10.

POOR
QUALITY



345275

- 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 suspensiones. 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.

- 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 elabora 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



345275

- conformes al tipo está asociada con riesgos considerables, pues es preciso ancauzar 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. Se sabe además que por copulación, en un disolvente orgánico prácticamente anhidro, de compuestos diazoicos estabilizados que presentan un radical que se disocia durante la copulación, se llega a pigmentos colorantes azoicos.
- 5,
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que se llega a resultados por lo menos tan buenos, si se efectúa la copulación en un disolvente orgánico que contenga hasta el 50% de agua (preferentemente, de 5 a 25% de agua). Este modo operatorio tienen por otra parte la ventaja, sobre todo, de que los compuestos diazoicos estabilizados, que por
- 25.



= 4 =

345275

lo general se presentan en medio acuoso, no necesitan secarse antes de la copulación en una operación especial. Además, se evitan en gran medida reacciones de descomposición de los compuestos diazoicos estabilizados, tales como las que pueden producirse por influencias térmicas durante el proceso de secado.

5.

En calidad de compuestos diazoicos estabilizados entran en cuenta, por ejemplo, las sales de compuestos diazoicos con ácidos naftalin-mono- o -di-sulfónicos; por ejemplo, las del ácido naftalin-1-sulfónico o del ácido naftalin-1,5-disulfónico, lo mismo que las nitrosaminas y, en particular, los compuestos diazoamínicos. Estos últimos pueden obtenerse por reacción de compuestos diazoicos con aminas primarias o, de preferencia, con aminas secundarias. Para este fin son aptas las más diversas aminas, por ejemplo:

15.

- las aminas alifáticas, como

la metilamina,

la etilamina,

la etanolamina,

20.

la propilamina,

la butilamina,

la hexilamin



= 5 =

345275

y en particular

- la dietilamina,
- la dietilamina,
- la dietanolamina,
- 5. la metiletanolamina,
- la dipropilamina o
- la dibutilamina,
- el ácido aminoacético,
- el ácido metilaminoacético,
- 10. el ácido butilaminoacético,
- el ácido aminoetansulfónico,
- el ácido metilaminoetansulfónico,
- el ácido guaniletansulfónico, y
- el ácido beta-aminoetilsulfúrico;
- 15. - las aminas alicíclicas, como
- la ciclohexilamina,
- la N-metilciclohexilamina y
- la diciclohexilamina;
- las aminas aromáticas, como
- 20. el ácido 4-aminobenzoico,
- el ácido sulfanílico,
- el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico,
- la (4-sulfofenil)-guanidina,
- el ácido 4-N-metilaminobenzoico,
- 25. el ácido 4-etilaminobenzoico,
- el ácido N-isopropil-sulfoantranílico,
- el ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico y



= 6 =

345275

el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico;

- las aminas heterocíclicas, como

la piperidina,

la morfolina,

5. la pirrolidina y

el dihidroindol;

- y por último también

la cianamida sódica o

la diciandiamida.

10.

Por lo general, los compuestos diazoicos

estabilizados que se obtienen presentan difícil solubilidad en agua

fría y pueden, eventualmente después de salificación, separarse

del medio reaccional en forma cristalina. En muchos casos, las

15. tortas de prensa húmedas pueden emplearse para la reacción ulte-

rior. En casos individuales puede resultar ventajoso deshi-

dratar las diazocamidas por secado en vacío, antes de la reac-

ción o, después de suspender la torta de prensa húmeda en

un disolvente, eliminar el agua por destilación acoetrópica.

20.

En calidad de arilaminas que forman la base

de los compuestos diazoicos o tetraazoicos estabilizados,

se emplean de preferencia las que son corrientes en la prepara-

ción de colorantes al hielo, o sea, por ejemplo:



= 7 =

345275

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

como

la 2-, 3- o 4-cloroanilina,
la 3,4-dicloroanilina,
la 2,3-dicloroanilina,
la 2,4-dicloroanilina,
la 2,5-dicloroanilina,
la 2,6-dicloroanilina,
la 2,4,5-tricloroanilina,
la 2,4,6-tricloroanilina,
la 2-, 3- o 4-bromoanilina,
la 2,4-dibromoanilina,
la 2,5-dibromoanilina,
la 2-metil-5-cloro-anilina,
la 2-metil-4-cloroanilina,
la 2-metil-3-cloroanilina y
la 3-cloro-5-trifluorometilanilina;

- las nitroanilinas, como

la 2-, 3- y 4-nitroanilina,
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
la 2-metil-4-nitroanilina;



= 8 =

345275

- 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-trifluorometilanilina,
 - el éter 2-amino-4-trifluorometil-4'-cloro-difenílico,
 - la 2-nitro-4-etoxianilina,
 - 10. la 2-metoxi-4-cloro-5-metilanilina,
 - 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-carboxílico,
 - el éster metílico de ácido 2-amino-5-nitrobenzoico,
 - el éster metílico de ácido 1-amino-2-metil-bencen-5-carboxílico,
 - la metilamida de ácido 1-amino-2-cloro-bencen-5-carboxílico, y
 - 20. el éter 2-amino-4-trifluorometil-difenílico.

De la serie de las arilcndiaminas, cabe mencionar la bencidina, la tolidina y la dianisidina.

25. En calidad de componentes azoicos están igualmente indicados, de preferencia, los que son corrientes en



= 9 =

345275

la preparación de colorantes al hielo. Pueden contener, por ejemplo, un grupo cetometilénico copulable, en una cadena abierta, como ocurre en los compuestos acilacetílicos, por ejemplo en los compuestos acetoacetílicos o benzoilacetílicos;

5. o también un compuesto cetometilénico copulable puede hallarse en un anillo heterocíclico, por ejemplo en un anillo pirazolónico o de ácido barbitúrico. Particular interés tienen las anilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico. Como ejemplos cabe señalar:

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-anisídida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,

la p-anisídida de ácido 2,3-hidroxinaftoico,

15.

la p-fenetídida 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,

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 anilida de ácido acetoacético,

la o-cloroanilida de ácido acetoacético,

la p-cloroanilida de ácido acetoacético,



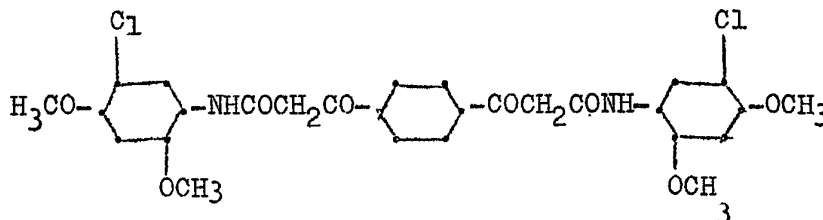
= 10 =

345275

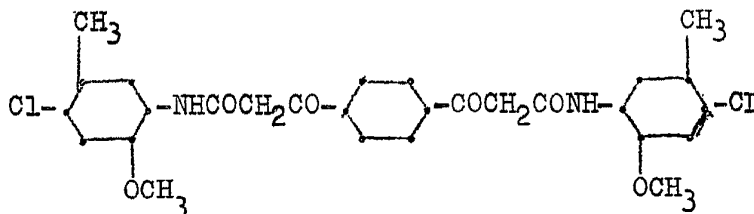
la o-metilanilida de ácido acetoacético,
la (3-cloro-4,6-dimetoxi)-anilida de ácido acetoacético,
la (4-cloro-2,5-dimetoxi)-anilida de ácido acetoacético,
la (2-metoxi-4-cloro-5-metil)-anilida de ácido acetoacético,

5. el 2-acetoacetilamino-6-metoxi-benzotiazol,
la o-tolidida de bis-acetoacetilo,
los compuestos de las fórmulas

10.



15.



la 1-fenil-3-metil-pirazolina-5,
la 1-p-clorofenil-3-metil-pirazolona-5,
la 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-pirazolona-5,



345275

la 1-fenil-3-carboctoxi-pirazolina-5,
la 1-p-metilfenil-3-metil-pirazolona-5 y
la 2,4-dioxiquinolina.

- La copulación se efectúa en un disolvente orgánico, que puede contener 5 a 50%, y preferentemente 5 a 25%, de agua; por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno o nitro-benceno. Pero de conveniencia se emplean disolventes orgánicos miscibles con el agua, como la piridina, el etilenglicol, el éter monometílico o monoetilico de etilenglicol, la dimetil-formamida, el sulfóxido de dimetilo, el ácido fórmico o el acético. Se emplean con ventaja las tortas del filtro, húmedas de agua, de los compuestos diazoicos estabilizados.
5. Si se emplean como compuestos diazoicos estabilizados compuestos diazoamínicos, es deseable para su escisión la presencia
10. de un ácido, por ejemplo cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético.
- 15.

- La copulación se realiza de conveniencia en caliente, de preferencia a temperaturas entre 80 y 180°C, y por lo general se desarrolla de manera muy rápida y completa.
- 20.

- Gracias a su insolubilidad, los pigmentos obtenidos pueden aislarse de la mezcla reaccional separándolos por filtración. Como los productos secundarios quedan en la solución, los pigmentos obtenidos se presentan con extraordinaria pureza. Esto significa en el aspecto técnico una
- 25.



345275

ventaja decisiva respecto al conocido modo operatorio en forma puramente acuosa. En la mayoría de los casos, por lo tanto, huelga el tratamiento posterior con disolventes orgánicos que por lo general es preciso para los pigmentos que se obtienen por la vía de la copulación acuosa. Otras ventajas del procedimiento de este invento son el rendimiento elevado, la forma favorable para la técnica pigmentaria y la constancia de las propiedades de los pigmentos obtenidos.

- 5.
10. 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 ésteres de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, y asimismo
15. 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
20. (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, o el polietileno, el polipropileno y el poliacrilonitrilo), goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Pueden emplearse además ventajosamente y en la fabricación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas de laminación.



= 13 =

345275

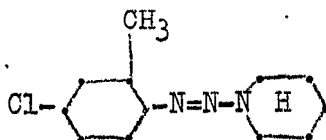
En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1.

5.

27 partes del compuesto diazoamínico de la fórmula

10.



15.

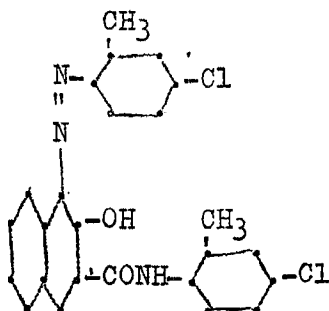
preparado por copulación de 5-cloro-2-metilanilina, diazoada, con piperidina en medio alcalino, se calientan en forma de pasta acuosa (en total, 94 partes) con 31,2 partes de 2'-metil-5'-cloroanilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico y 800 partes de ácido acético glacial, durante 30 minutos y a temperatura de 100 a 105° (el ácido acético que se origina está al 92% aproximadamente). Se separa el pigmento rojo filtrándolo todavía caliente y se le lava con ácido acético glacial, con metanol y con agua. Después de secar en vacío a 70°, se obtienen 44 partes del pigmento de la fórmula

20.



= 14 =

345275



- lo que equivale a un rendimiento de 94,8%. Este pigmento tiene el cloruro de polivinilo con tonos rojos de buena solidez a la luz.
- 5.

- En la tabla que sigue se reseña una serie de otros pigmentos que se obtienen si, siguiendo las indicaciones de este ejemplo, los compuestos diazcanónicos
10. obtenibles a partir de los compuestos diazoicos de los aminobencenos citados en la columna I y las aminas citadas en la columna II se copulan 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 correspondiente.
- 15.



345275

	I	II	III	IV
	1 4-metil-2-nitroanilina	dietilamina	acetoacetilaminobenceno	amarillo
5.	2 2,5-dicloroanilina	morfolina	1-fenil-3-metilpirazolona	"
	3 dianisidina	sarcosina	anilida de ácido 2-hidroxi	azul
	4 diclorobencidina	metiltaurina	acetoacetilaminobenceno	amarillo
10.	5 "	"	acetoacetilamino-2,4-dimetilbenceno	"
	6 "	ácido sulfanílico	acetoacetilamino-4-cloro-2,5-dimetoxibenceno	"
15.	7 "	cianamida	1-fenil-3-metilpirazolona	anaranjado
20.	8 2-metoxi-5-cloro-aminoanilina	piperidina	(2',4'-dimetoxi-5'-cloro)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	carmin

345275



	I	II	III	IV
	9 4-metil-2-nitroanilina	dimetilamina	(3'-nitro)-anilida de ácido 2-hidroxí-3-naftoico	castaño
5.	10 4-cloro-2-nitroanilina	piperidina	acetoacetilaminobenceno	amarillo
	11 "	"	acetoacetilamino-2-clorobenceno	"
10.	12 4-metoxi-2-nitroanilina	sarcosina	acetoacetilamino-2-metilbenceno	"
	13 dianisidina	morfolina	acetoacetilamino-2,4-dimetilbenceno	anaranjado
15.	14 4-metil-2-nitroanilina	"	1-fenil-3-metilpirazolona	"
	15 2,5-dicloroanilina	dietilamina	anilida de ácido 2-hidroxí-3-naftoico	rojo
20.	16 "	"	o-anisidida de ácido 2-hidroxí-3-naftoico	"
	17 2,4,5-tricloroanilina	dietilamina	o-toluidida de ácido 2-hidroxí-3-naftoico	"



345275

	I	II	III	IV
5.	18 2,5-dicloroanilina	piperidina	(2',5'-dimetoxi)- -anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	pardo
	19 5-nitro-2-metilani- lina	"	o-toluidida de ácido 2-hidroxi- -3-naftoico	rojo
10.	20 4-nitro-2-metil- anilina	sarcosina	"	burdeos
	21 4-nitro-2-metoxi- -anilina	"	alfa-naftilamida de ácido 2-hi- droxi-3-naftoi- co	rojo
15.	22 2-nitroanilina	piperidina	2,4-dihidroxi- nolina	amarillo
	23 3,3'-dicloro-ben- cidina	"	l-fenil-3-carbo- etoxi-pirazolona	"
	24 2,2',5,5'-tetra- clorobencidina	diethylamina	acetoacetilamino- -2,4-dimetilbencenc	"
20.	25 4-amino-benzami- da	morfolina	p-anisidida de áci- do 2-hidroxi-3- -naftoico	rojo
	26 4-amino-benzamida	morfolina	anilida de ácido 2-hidroxi-3- -naftoico	"



345275

	I	II	III	IV
5.	27 4-amino-benzamida	piperidina	2-anisidida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo azulado
10.	28 4-nitro-2-metoxi-anilida	"	beta-naftilamida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	burdeos

EJEMPLO 2.

15. 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 en una calandria de dos rodillos, a 140° y durante 7 minutos.
20. Se obtiene una hoja teñida de rojo, de buena solidez a la luz.

345275



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 13 687 del 22 de septiembre de 1966 y nº 11 303/67 del 10 de Agosto de 1967, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos por copulación de compuestos diazoicos o tetra-azoicos estabilizados, que presentan un radical que se disocia durante la copulación, caracterizado por efectuarse la copulación en un disolvente orgánico que contiene a lo sumo 10. 50% de agua.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por actuarse en un disolvente orgánico que contenga de 5 a 25% de agua.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, 15. caracterizado por emplearse, en calidad de compuestos diazoicos estables, los compuestos diazoamínicos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de un ácido.

= 20 =



345275

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por emplearse, en calidad de disolvente orgánico, el ácido acético.

6. Procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos.

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

Madrid, a 21 de Septiembre de 1967

p.a.


JAIME ISERN
Firmado: JOSE RODRIGUEZ