



355983

Case 1-2645⁺B

D 06P 1/18, C 09B 43/12, 33/14

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 DISAZOICOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., de residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

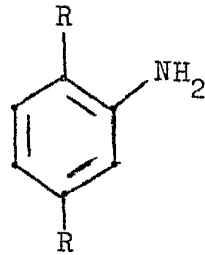
La presente invención se refiere a nuevos pigmentos disazoicos, procedimiento para su preparación, su utilización para pigmentar material polímero orgánico, así como, como producto industrial, el material orgánico polímero con ellos pigmentado.

5.

Se ha hallado, que se obtienen pigmentos disazoicos valiosos y nuevos, cuando se copula dos equivalentes del compuesto de diazonio de una amina de la fórmula general I

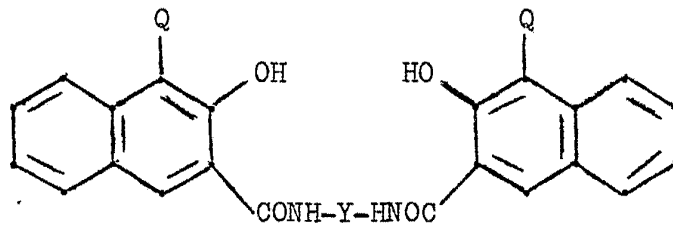


= 2 =



(I)

5. con un equivalente de un compuesto de copulación de la fórmula general II



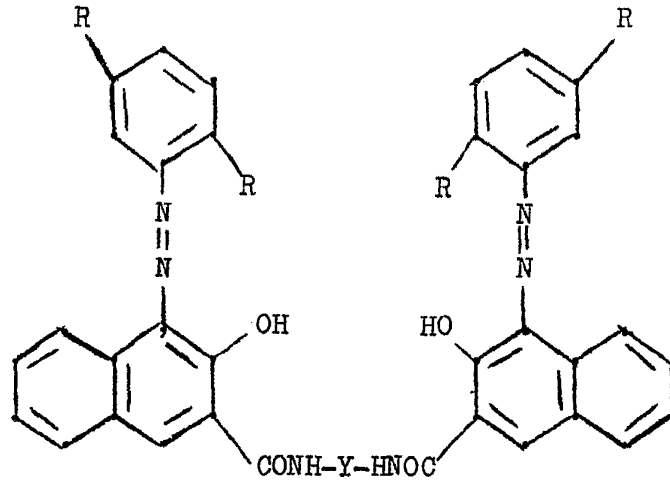
(II)

10.

para formar un pigmento disazoico de la fórmula general III



5.



(III)

10.

Ademas los materiales de partida de las fórmulas I y II, se eligen de forma que el pigmento disazoico de la fórmula III no contenga grupos acuosolubles, es decir ni grupos que disocian ácido, ni grupos que formen sal en agua, como ejemplo grupos de ácido sulfónico, de ácido car-

15.

boxílico o de ácido fosfónico o grupos de onio, como por ejemplos grupos de amonio o sulfonio y grupos amino.

En las fórmulas I, o bien II y III:

R significa un grupo de éster de ácido carboxílico,

Y significa el radical de una diamina y

20.

Q significa hidrógeno o un substituyente reemplazable por el grupo azoico.

R significa como grupo de éster de ácido



- carboxílico, por ejemplo un grupo de éster arílico, alquílico, cicloalquílico y aralquílico. Como grupos de éster arílico de ácido carboxílico pueden entrar en consideración en especial grupos de éster arílico monocíclico,
5. por ejemplo un grupo de éster fenílico de ácido carboxílico, cuyo núcleo fenílico puede estar todavía substituído asimismo mediante grupos alquílicos, como el grupo metílico o etílico; grupos alcoxi, como el grupo metoxi o etoxi; ^oátomos de halógeno, como bromo o cloro. Como aminas de la fórmula I,
10. en la que R significa un grupo de éster alquílico de ácido carboxílico, se citan aquéllas con un radical alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, como el grupo de éster metílico del ácido carboxílico, el grupo de éster etílico, n-propílico, isopropílico o terciobutílico de ácido carboxílico.
15. Como grupos de éster cicloalquílico de ácido carboxílico se citan en especial el grupo ciclohexílico de ácido carboxílico y como grupos de éster alquílico de ácido carboxílico, el grupo de éster bencílico o fenético de ácido carboxílico.
- Se utiliza ventajosamente aquellas aminas de la fórmula I en las que R significa un grupo de éster alquílico inferior de ácido carboxílico, en especial un grupo de éster metílico de ácido carboxílico.
20. El núcleo bencénico de las aminas de la fórmula I puede todavía contener otros substituyentes, por ejemplo halógenos, como cloro, pero también bromo o fluor; grupos alquílicos o grupos alcoxi con 3 átomos de carbono a lo sumo, como
- 25.



el grupo metílico o etílico, o el grupo metoxi o etoxi; y además todavía el grupo ciano. Sin embargo el núcleo benzénico de preferencia no está substituido ulteriormente.

5. Como ejemplos de aminas de la fórmula I, que pueden utilizarse según la invención, se citan en esta conexión los compuestos siguientes:

- Ester fenílico del ácido l-aminobencen-2,5-dicarboxílico, éster 2'-, 3'-, o 4'-cloro-, 2'-, 3'- o 4'-bromo-, 2'- o 4'-metil-, 4'-etil, 2'-, 3'- o 4'-metoxi- o 2'-, 3'- o 4'-etoxi-fenílico; éster metílico, etílico, n-propílico, isopropílico o terciobutílico del ácido l-aminobencen-2,5-dicarboxílico; éster ciclohexílico del ácido l-aminobencen-2,5-dicarboxílico y éster bencílico o fenético del ácido l-aminobencen-2,5-dicarboxílico y éster metílico del ácido l-amino-4-bromo-, 4-metil-, -4-metoxi-bencen-2,5-dicarboxílico
- 10.
- 15.

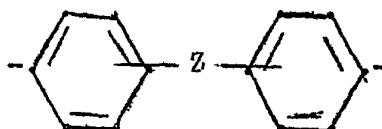
Como radical de una amina, Y pertenece a la serie alifática, a la serie de los carbociclos aromáticos, o a la serie de los heterociclos.

20. Como radical alifático, Y representa por ejemplo un grupo alquilénico con hasta 8 átomos de carbono y de preferencia con 2 a 6 átomos de carbono, como el radical dimetilénico, pentametilénico o hexametilénico, o significa un grupo cicloalquilénico, como por ejemplo el grupo ciclohexileno (1,4).
- 25.



Como radical heterocíclico, Y significa por ejemplo, un radical pirídínico o también un radical heterocíclico triccíclico, por ejemplo el radical de dibenzofurano o carbazol.

5. Sin embargo Y significa en primer lugar un radical arilénico mono- o dicíclico, es especial el radical fenilénico o también un radical naftilénico; además el radical de dos enlaces de fluorenteno, pireno y criseno, o el radical aromático de varios núcleos



10.

en donde Z puede significar el enlace directo de carbono, o el miembro de puente NH-CO-NH, S, O, NH, CH₂, CO, SO₂, SO₂NH, N=N, COO, CONH.

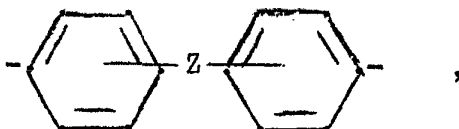
15. Todos los radicales mono- o dicíclicos o radicales aromáticos de varios núcleos o radicales heterocíclicos citados bajo Y pueden estar substituidos ulteriormente mediante substituyentes, como por ejemplo mediante halógenos, como cloro o bromo; grupos alquílicos o alcoxi con 3 átomos de carbono a lo sumo, como el grupo metílico, etílico o el grupo isopropílico, o los grupos metoxi o etoxi o grupos perhalógeno
20. alquílicos, como el grupo trifluorometílico.

Ventajosamente Y significa un radical alquilénico, el radical m-fenilénico eventualmente substituido por grupos alquílicos inferiores, el radical naftilénico, el radical



piridílico, un radical dibenzofurano eventualmente sustituido mediante halógeno, un radical difenílico sustituido mediante grupos halogenoalquílicos o alcoxi, así como el radical

5.

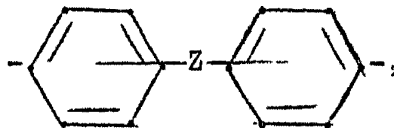


eventualmente sustituido, en donde Z significa el miembro de puente NHCONH, S, O, NH, CH₂, CO, SO₂, SO₂NH, N=N, COO o CONH, y en especial un radical alquilénico con seis átomos de

10.

carbono a lo sumo, el radical piridílico, un radical de dibenzofurano eventualmente sustituido mediante halógeno, un radical difenílico sustituido mediante grupos trifluorometílicos, así como el radical

15.



en la que Z significa el miembro de puente NHCONH, S, O, NH, CH₂, SO₂, SO₂NH, N=N, COO o CONH.

20. Si Q significa en los componentes de copulación de la fórmula II un substituyente reemplazable por el grupo azo, se trata sobre todo del grupo -CH₂X, en el que X representa el radical de una amina, de preferencia el radical

-N $\begin{matrix} X_1 \\ X_2 \end{matrix}$, en el que X₁ representa hidrógeno o un grupo alquí-



lico y X_2 representa un grupo alquílico o X_1 y X_2 representan junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros. Los dos grupos alquílicos citados bajo X_1 y X_2 muestran ventajosamente hasta 2 átomos de carbono. Q significa ventajosamente hidrógeno.

El núcleo naftilénico de los componentes de copulación de la fórmula II puede todavía contener otros sustituyentes, de preferencia en posición 6, como por ejemplo átomos de halógeno, como cloro, bromo o fluor; grupos alquílicos como el grupo metílico o etílico o grupos alcoxi, como el grupo metoxi o etoxi.

Las aminas de la fórmula I utilizables como componentes diazoicos pueden prepararse según métodos conocidos. Por ejemplo se obtiene los ésteres de ácido 1-aminobencen-2,5-carboxílico mediante nitración del diéster de ácido tereftálico correspondiente y reducción del compuesto nitro obtenido para formar los compuestos amino.

Los compuestos de copulación de la fórmula II se obtienen convenientemente mediante condensación de 2 equivalentes de ácido 2-hidroxi-naftalin-3-carboxílico, que eventualmente pueden estar substituidos ulteriormente, con un equivalente de un compuesto diamínico de la fórmula IV



en la que



- Y tiene la significación indicada bajo la fórmula II, en presencia de un agente de condensación, como por ejemplo tricloruro de fósforo, en un disolvente orgánico inerte, como por ejemplo tolueno, xileno, benceno, monoclorobenceno u o-diclorobenceno, o al transformar el ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico eventualmente substituido con un agente halogénador ácido, de preferencia un agente clorador ácido, como cloruro de tionilo, en el haluro de ácido carboxílico correspondiente y éste se condensa con la diamina de la fórmula IV, convenientemente a temperatura elevada de 100-130° C, en un disolvente orgánico apropiado, como clorobenceno o tolueno, eventualmente en presencia de un agente ligador de ácido, como acetato sódico o piridina.
- 5.
- 10.

- Los componentes de copulación de la fórmula general II, en la que Q representa por ejemplo el grupo $-\text{CH}_2\text{X}$, se obtienen por ejemplo mediante condensación de un componente de copulación de la fórmula II, en la que Q significa hidrógeno, o ventajosamente de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico con formaldehído y una amina primaria o secundaria en forma y modo usuales y a continuación reacción del último producto de condensación como se describe en el párrafo precedente. En la copulación se expulsa el radical $-\text{CH}_2\text{X}$ mediante el grupo azoico. Tal copulación se realiza ventajosamente en medio ácido.
- 15.
- 20.

25. Ejemplos para componentes de copulación de la fór-



- mula II son: omega,omega'-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-etano, omega,omega'-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-pentano, omega,omega'-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-hexano; omega,omega'-bis-(1'-dimetilaminometil-2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-pentano, omega,omega'-bis-(1'-piperidinometil-2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-pentano, omega,omega'-bis-(1'-morfolinometil-2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-pentano; 1,4-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-ciclohexano, 1,3-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-4-metil-benceno, 1,5-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-naftalina; 2,8-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-criseno; 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenilo, -3,3'-dicloro-, -3,3'-dimetoxi-, -3,3'-bis-trifluorometil-difenilo; 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenilurea, éter 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenílico, sulfuro 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenílico, 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenilamina, 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenilmetano, 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenilcetona, 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenilsulfona, 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenilsulfamida, 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-azobenceno, éster fenílico del ácido 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-benzoico, fenilamida del ácido 4,4'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-benzoico; 3,3'-bis-(2''-hidroxi-(3'')-naftoilamido)-difenilsulfona, 2,7-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-dibenzofurano



y 2,7-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-dibenzocarbazol;
2,7-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-3,6-diclorodibenzo-
furano, así como 2,6-bis-(2'-hidroxi-(3')-naftoilamido)-pi-
ridina.

5. La copulación del compuesto de diazonio de una amina de la fórmula I con el componente de copulación de la fórmula II se efectúa según métodos usuales, convenientemente en medio ácido acético débil a una temperatura de 0° a aproximadamente 40°C mediante instalación de una solución acuosoalcalina del componente de copulación en presencia de los agentes auxiliares usuales que favorecen la azocopulación, sobre la solución acuosa del compuesto de diazonio, en donde mediante acción de fuerzas de trituración se mantiene el grosor medio de las partículas del componente de copulación difícilmente soluble en la mezcla de copulación ácida y del colorante originado por debajo de 5 micras.
- 10.
- 15.

- Estas fuerzas de trituración se producen convenientemente mediante fricción, en especial mediante fricción mecánica de la dispersión en cuerpos sólidos, Para la realización práctica del procedimiento se utiliza como aparato para producir la fricción necesaria sobre todo molinos de bolas o molinos de arena, agitadores de inducción, agitadores rápidos, que están equipados de preferencia con rotores y estátores, pero también molinos de embudo con muelas, molinos de alta presión o aparatos de ultrasonidos.
- 20.
- 25.



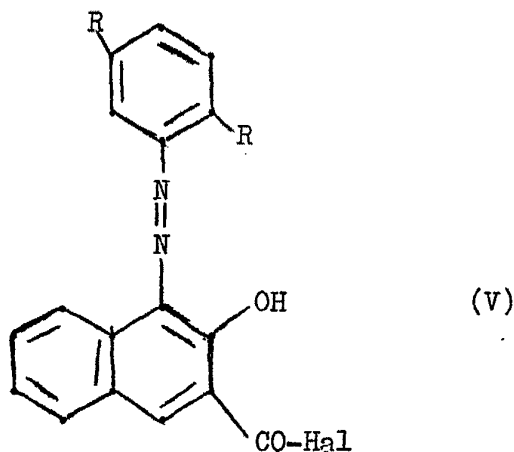
- Como agentes auxiliares, que favorecen la azoccpulación, así como influyen favorablemente en forma eventual el grosor de partículas y forma cristalina del pigmento disazoico originado, pueden entrar sobre todo en consideración agentes
5. de dispersión químicamente inertes, anionactivos, no ionógenos o cationactivos. Como tales son en especial apropiados los alquilarilsulfonatos, como sulfonato dodecilbencénico o ácido 1,1'-dinaftilmeten-2,2'-disulfónico, productos de adición de óxido polialquilénico de más de un equivalente de óxido alquilénico, en especial óxido etilénico, por ejemplo en alcoholes grasos superiores o ácidos grasos, o también cloruro laurildimetilbencilamónico. Además pueden entrar asimismo en consideración resinas o jabones de resina, por ejemplo a base de colofonia, coloides protectores, como caseína o metilcelulosa, aceites y plastificantes, por último
 15. asimismo disolventes orgánicos inertes miscibles en agua, como ácido acético, etanol, éter monometílico de etilenglicol, acetona, dimetilformamida, trietanolamina o piridina, o dosis relativamente pequeñas de disolventes orgánicos no
 20. miscibles en agua, como tolueno, clorobenceno, nitrobenceno, tetracloruro de carbono o tricloroetileno. Además pueden entrar en consideración como materias de adición, substratos incoloros, sólidos, como sulfato de bario o hidrato de aluminio.



Los nuevos pigmentos disazoicos precipitan inmediatamente tras la copulación de la mezcla reaccional. Se aislan en forma usual mediante filtración y lavado y en caso deseado se purifican.

5. Una variante del procedimiento según la invención consiste en que se condensa dos equivalentes de un haluro de ácido carboxílico de colorante monoazoico de la fórmula general V

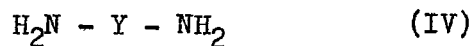
10.



15.

con un equivalente de un compuesto diamínico de la fórmula general IV

20.



para formar un pigmento disazoico de la fórmula general III, en cuyas fórmulas R e Y tienen la significación indicada bajo las fórmulas I y II y Hal significa bromo o en especial



cloro y en donde los materiales de partida de las fórmulas IV y V se eligen de forma que los pigmentos disazoicos de la fórmula III no contengan grupos acuosolubles o grupos formadores de sal.

5. Los haluros de ácido carboxílico de colorante monoazoico utilizados como materias de partida de la fórmula V, se obtienen por ejemplo mediante tratamiento de los ácidos carboxílicos de colorante monoazoico obtenidos y secos correspondientes, mediante copulación del compuesto de diazonio
10. de aminas de la fórmula I con ácidos 2-hidroxi-naftalín-3-carboxílicos, con agentes halogenantes ácidos. Bajo agentes halogenantes ácidos son de comprender aquellos que son aptos para transformar ácidos carboxílicos en sus haluros de ácido carboxílico, por ejemplo en los bromuros o cloruros, así en
15. especial haluros de fósforo, como pentabromuro de fósforo, tricloruro de fósforo o pentacloruro de fósforo, oxihaluros de fósforo, como oxiclорuro de fósforo, sin embargo de preferencia cloruro de tionilo. El tratamiento con tales agentes halogenantes ácidos se efectúa convenientemente en disolventes
20. orgánicos indiferentes, como en hidrocarburos eventualmente halogenados o nitrados, por ejemplo en benceno, tolueno, xileno, mono- o diclorobencenos, nitrobenceno, eventualmente en presencia de dosis catalíticas de dimetilformamida. Para la preparación en especial de pigmentos disazoicos puros
25. puede ser ventajoso precipitar primero los cloruros de ácido carboxílico obtenidos de la fórmula V y recristali-



zarlos eventualmente. En muchos casos también es posible desistir a un aislado de los haluros de ácido carboxílico y realizar inmediatamente a continuación la condensación con el compuesto diamínico de la fórmula V en una fase operativa.

5. Diaminas apropiadas de la fórmula IV, que se utilizan según la invención, son por ejemplo: 1,3-diamino-4-metil-benceno; 4,4'-diamino-difenilo; 4,4'-diamino-3,3'-dicloro-difenilo; 4,4'-diamino-3,3'-bis-trifluormetil-difenilo; 4,4'-diamino-3,3'-di-metoxi-difenilo; 1,4-diamino ciclohexano; 1,2-diaminooctano; 1,5-diaminopentano; 1,6-diaminohexano; 3,3'-diamino-difenilsulfona; 4,4'-diamino-difenilcetona; 4,4'-diamino-difenil-urea; éter 4,4'-diamino-difenílico; 4,4'-diamino-difenilamina; 4,4'-diamino-difenilmetano; 4,4'-diamino-difenilsulfona; sulfuro 4,4'-diamino-difenílico; N-fenilamida del ácido 4,4'-diamino-bencensulfónico; N-fenilamida del ácido 4,4'-diamino-benzoico; 4,4'-diamino-azobenceno; éster fenílico del ácido 4,4'-diamino-benzoico; 1,5-diamino-naftalina; 2,8-diamino-criseno; 2,6-diaminopiridina; 2,7-diamino-dibenzofurano; 2,7-diamino-3,6-dicloro-dibenzofurano y 2,7-diamino-carbazol.
- 10.
- 15.
- 20.

La condensación de los haluros de ácido carboxílico de colorante monoazoico de la fórmula V se efectúa convenientemente con las diaminas de la fórmula IV bajo utilización de un exceso del primero y con ventaja en un disolvente

25.



- orgánico exento de agua. Bajo estas condiciones se efectúa la condensación en general en forma sorprendentemente fácil y ya a temperaturas, que se encuentran en la zona de ebullición de disolventes orgánicos usuales, como dimetilformamida,
5. tolueno, monoclorobenceno o diclorobenceno, nitrobenceno y similares. Para acelerar la condensación se recomienda en general eliminar durante la reacción los hidrácidos formados, lo que se realiza por ejemplo mediante destilación
10. continua, ebullición bajo reflujo o mediante adición de un agente ligador de ácido, como por ejemplo acetato sódico exento de agua, piridina o urea exenta de agua.

El aislado de los nuevos pigmentos disazoicos de la fórmula III se efectúa en forma y modo usual, en especial mediante filtración.

15. Los nuevos pigmentos disazoicos se obtienen en su mayoría en muy buen rendimiento. Para ciertos objetos es utilizado directamente el pigmento bruto; sin embargo también puede todavía mejorarse en sus propiedades, en especial referente a pureza y forma, según métodos de por sí conocidos,
20. por ejemplo mediante cristalización o extracción con disolventes orgánicos o mediante molienda con agentes auxiliares de molienda eliminables a continuación, por ejemplo sales.

- Los nuevos pigmentos disazoicos obtenibles según la invención poseen muy buenas propiedades de solidez, como en
25. especial buena solidez a la migración, al calor, al sobrela-



- queado, a la luz y a la intemperie, y se caracterizan por ello por tonos de color puros y elevada intensidad de color. Son propiedades para pigmentar material polímero orgánico, en especial para pigmentar materiales plásticos como de polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, en especial
5. cloruro polivinílico duro, y en general se caracterizan por solidez especialmente buena a la luz y a la migración. También pueden usarse para otros objetos de utilización, por ejemplo en forma finamente dividida para pigmentar resinas
10. endurecibles, de ésteres de celulosa, en especial también para la tinción de masas de hilatura de viscosa o seda de acetato, así como para la estampación por pigmento y el fulardeo de textiles. Además son apropiados para pigmentar colores de imprenta para la industria gráfica, sobre todo
15. para la impresión de papel, pero también para la tinción de masas de papel y en forma completamente general para el recubrimiento de papel. Como zonas de utilización pueden entrar en consideración por ejemplo: impresión de envases o de carteles, la estampación o recubrimiento de papel pintado y de papel coloreado o la preparación de láminas de
20. papel. Sin embargo los pigmentos también pueden utilizarse en colores para pinturas a base de aceite como pinturas al aceite de linaza, o bien de base acuosa, como colores de dispersión, en barnices de diferentes clases, como por ejemplo
25. en nitrobarnices, barnices al fuego o barnices de resinas alquídicas.

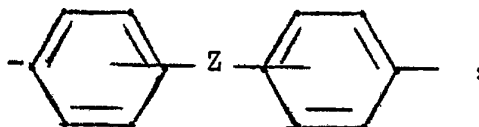


- Los nuevos pigmentos disazoicos tienen estos materiales en tonos de color anaranjado hasta rojo, en mucha buena intensidad de color y solidez a la luz. La elevada intensidad de color permite la obtención de impresiones
5. intensamente coloreadas y por lo tanto películas de impresión delgadas homogéneas lo que es sumamente valioso para la industria gráfica. En la utilización de los nuevos pigmentos apropiados para la impresión gráfica son de citar además la pureza total y la transparencia de las impresiones.
 10. La transparencia es asimismo muy deseada en la tinción de masa de hilatura de seda artificial. Además son muy buenas la solidez a los aceites y disolventes de los nuevos pigmentos disazoicos.

- Frente a los pigmentos inmediatamente comparables,
15. los nuevos pigmentos disazoicos muestran la ventaja de una mejor solidez a la luz y a la migración.

- En los pigmentos disazoicos de la fórmula III, según la invención, especialmente valiosos, y significa un radical alquilénico con seis átomos de carbono a lo
20. sumo, el radical piridílico, un radical de dibenzofurano eventualmente sustituido mediante halógeno, un radical difenílico sustituido mediante grupos trifluormetílicos así como el radical

25.



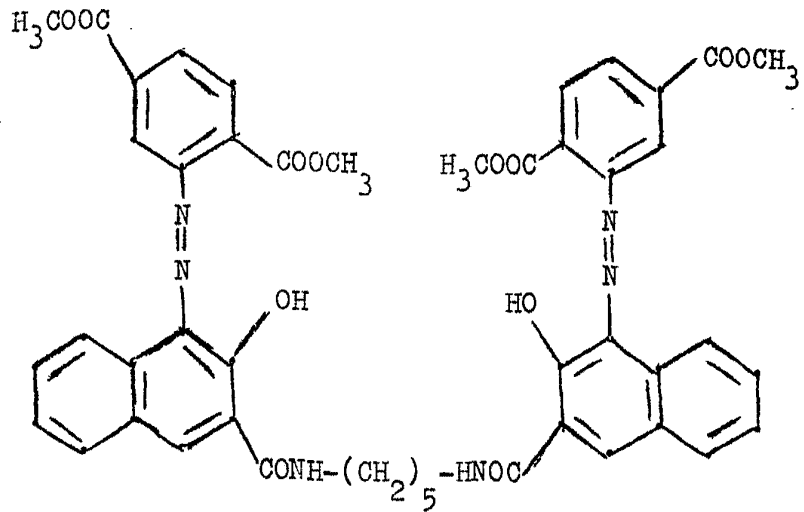


en la que Z significa el miembro de puente NHCONH, S, O, NH, CH₂, SO₂, SO₂NH, N=N, COO o CONH, de lo que puede prepararse materias sintéticas, además también lacas o colores para pinturas y para impresión de anaranjados hasta rojos de muy buena intensidad de color y solidez a la luz.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En ellos las temperaturas se indican en grados Celsius.

EJEMPLO 1

10.



15.



11,5 gramos de éster dimetílico del ácido 2-amino-tereftálico se introducen en 150 cc de agua, que contiene 5 cc de ácido clorhídrico 10 n y 20 gramos de una solución acuosa al 5% del producto reaccional de 18 a 20 moles de óxido de etileno sobre alcohol estearílico, y luego la mezcla se agita durante dos horas a temperatura ambiente.

A continuación se trata con 350 cc de agua helada y se diazoa a 0-5° mediante caída rápida de 55 cc de solución de nitrito sódico 1-n. Luego que se origina una solución clara, se descompone el ácido nitroso excedente mediante adición de ácido sulfamínico sólido, a continuación se trata la solución con 23 cc de solución de acetato sódico 2-n y 10 cc de xileno y seguidamente se adiciona a gotas en el término de 10 minutos, bajo fuerte agitación con un agitador rápido a la solución de sal de diazonio presente, una solución de 11,03 gramos de N,N'-bis-(2'-hidroxi-3'-naftoil)-pentametilendiamina-1,5 en 38 cc de lejía de sosa 2-n, 20 cc de etanol y 190 cc de agua. La suspensión de pigmento originada se agita luego hasta finalizar la copulación en un agitador normal, el pigmento disazoico formado se filtra, se lava con agua y se seca a una temperatura que no rebase 100°.

Se obtiene 20,8 gramos de un pigmento bruto rojo.

15,0 gramos de este pigmento bruto se amasan con 145 gramos de dimetilanilina seca, se agita bien du-



rante 6 a 7 horas a 180-190° y luego se filtra a unos 120°. El pigmento finamente cristalino se lava a fondo con dimetilánilina hasta que ésta es prácticamente incolora y luego con metanol y se seca a una temperatura que

5. no rebase los 100°.

El pigmento obtenido, finamente cristalino y blando granuloso de pigmentaciones rojas laminado en cloruro polivinílico contenido plastificante, de muy buena solidez a la migración, al calor y a la luz.

10. Se obtiene pigmentos disazoicos con propiedades similares cuando se parte de dosis equivalentes de componentes de copulación correspondientes, que contienen en posición 1', en lugar de hidrógeno, un grupo dimetilaminometílico, un grupo dietilaminometílico, un grupo piperidinometílico o un grupo morfolinometílico.

15.

Si se substituye en el ejemplo precedente, los 11,5 gramos de éster dimetílico del ácido 2-aminotereftálico por dosis equimolares de uno de los componentes diazoicos indicados en la columna II de la siguiente Tabla I y se

20. purifica bajo las condiciones descritas en este Ejemplo con dosis equivalentes de uno de los componentes de copulación indicados en la columna III, se obtiene pigmentos disazoicos con propiedades valiosas similares, cuyos tonos de color que se obtienen mediante laminado de pigmento en láminas de

25. cloruro de polivinilo, se indican en la columna IV de la Tabla.



TABLA I

I	II	III		IV
Nº	Componente diazoico	Componente de copulación		Tono de color de la lámina PVC pigmentada
	R	Y	Z	
2	-COOCH ₃			rojo pardo
3	-COOCH ₂ -			rojo
4	-COOCH ₃	-(CH ₂) ₂ -		anaranjado
5	id.			id.
6	id.			id.



Tabla I (continuación)

I	II	III		IV
Nº	Componente diazoico	Componente de copulación		Tono de color de la lámina PVC pigmentada
	R	Y	Z	
7	$\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-(\text{CH}_2)_6-$		anaranjado amari- lento
8	$\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-$		rojo
9	$\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCONH}-\text{C}_6\text{H}_4-$		id.
10	$\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$		id.
11	$-\text{COOCH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$		id.
12	id.	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$		id.



Tabla I (continuación)

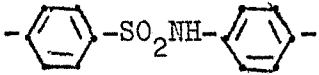
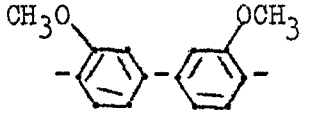
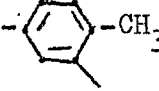
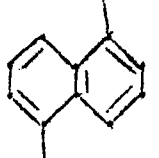
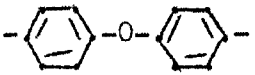

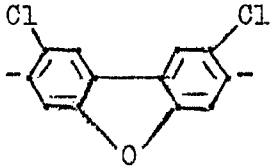
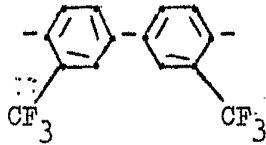
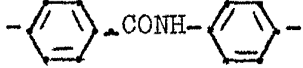
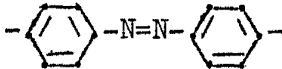
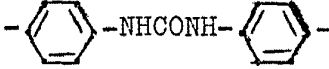
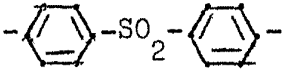
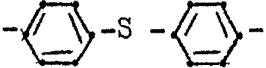
I	II	III		IV
Nº	Componente diazoico	Componente de copulación		Tono de color de la lamina PVC pigmentada
	R	Y	Z	
13	-COOCH ₃			rojo
14	id.			id.
15	id.			pardo rojizo
16	id.			pardo rojo
17	id.			rojo azulado
18	id.			pardo rojo
19	id.			rojo

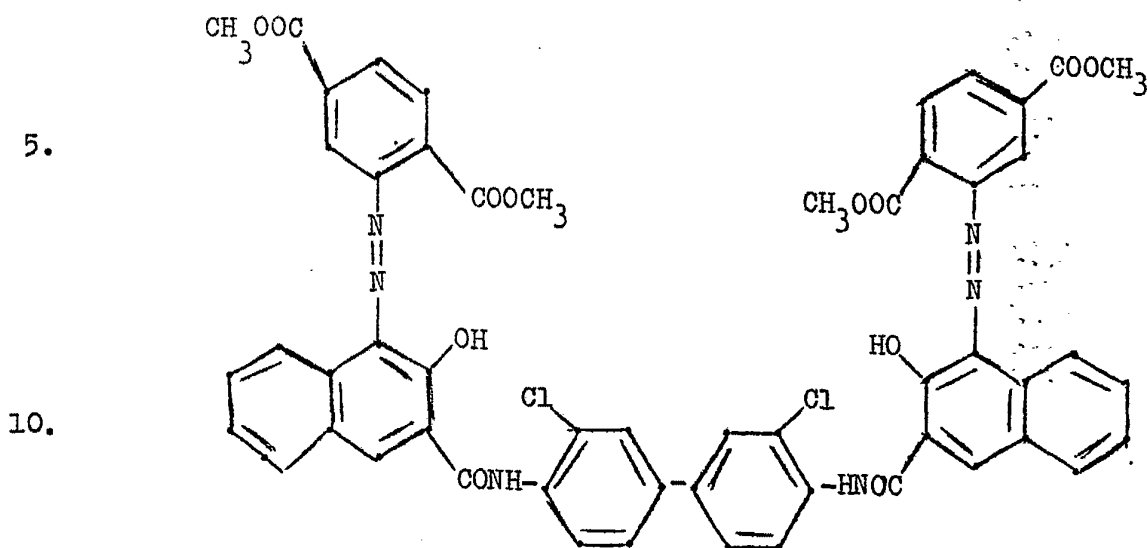


Tabla I (continuación)

I	II	III		IV.	
Nº	Componente diazoico	Componente de copulación		Tono de color de lámina PVC pigmentada	
	R	Y	Z		
20	-COOCH ₃			H	rojo amarillento
21	id.			H	rojo
22	id.			H	rojo
23	id.			H	id.
24	id.			H	id.
25.	id.			H	id.



EJEMPLO 26



15.

20.

51,0 gramos del producto de copulación de éster dimetílico del ácido 2-aminotereftálico diazoado y ácido 2-hidroxi-3-naftoico se suspenden en 750 cc de clorobenceno seco. Se destila hasta deshidratación total 100 cc de cloroformo y se adiciona a 70° 18,8 gramos de cloruro de tionilo de destilado sobre aceite de linaza en el término de 5 minutos para formar la suspensión. Se mantiene la mezcla reaccional durante 5 horas hirviendo, se filtra a temperatura de ebullición el cloruro de ácido carboxílico de colorante monoazoico precipitado, se lava con un poco



de clorobenceno seco y se seca a 70° en vacío. Se obtiene el cloruro de ácido carboxílico citado en forma de cristales rojizos claros.

5. 17,4 gramos de este cloruro de ácido carboxílico de colorante monoazoico se suspenden en 500 cc de tolueno seco. A temperatura de ebullición (108°) se introducen 4,7 gramos de 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo seco en la suspensión y se enjuaga con 80 cc de tolueno seco. Inmediatamente se verifica la condensación para el pigmento disazoico. La mezcla reaccional se mantiene a temperatura hirviente durante 20 a 24 horas hasta finalizar la generación de ácido clorhídrico, el pigmento formado, separado por cristalización se filtra de la suspensión caliente, se lava el genero del nucho a 70° en vacío.
10. Se obtiene un polvo de pigmento rojo claro.
15. Si se substituye en el Ejemplo precedente el éster dimetílico del ácido 2-aminotereftálico por dosis correspondientes de éster dimetílico de ácido 2-amino-5-bromo-, -5-metil- o bien -5-metoxi-tereftálico y se procede usualmente como se indica en el Ejemplo, se obtiene pigmentos disazoicos con propiedades similares.
- 20.



= 28 =

EJEMPLO 27

- Una mezcla estabilizada de
- 67 gramos de cloruro polivinílico (Hostalit C 270, polí-
mero de suspensión [valor K = 70] de la Farbwerke
5. Hoechst, Alemania),
33 gramos de ftalato dioctílico,
2 gramos de dilaurato dibutilestánnico,
0,3 gramos de sal de sodio y bario de un éster alquílico
ácido de ácido fosfórico, por ejemplo FERROCLERE
10. 541 A ^(R) (Pure Chemicals Ltd. Plastics División,
Inglaterra) como estabilizador a la luz,
2 gramos de dióxido de titanio y
0,65 gramos de pigmento disazoico según el Ejemplo 1,
párrafo 3,
15. se elaboran en una mezcladora de cilindros a 160° y a conti-
nuación se extiende para formar una lámina de 0,4 milímetros
de espesor. La tinción roja pura es de muy buena solidez a
la migración, al roce, al calor y de preferencia a la luz.

EJEMPLO 28

20. Una mezcla estabilizada de
100 gramos de cloruro polivinílico (Hostalit C 260; polí-
mero de suspensión [valor K = 60] de la Farbwerke
Hoechst, Alemania),



- 1,5 gramos de un estabilizador de bario y cadmio
(Advastab BC 26, German Advance GmbH),
- 0,5 gramos de un estabilizador a base de compuestos
fosfíticos orgánicos (Advastab CH 300, German
Advance GmbH),
5. 3,0 gramos de aceite de soja epoxidado (Advaplast 39,
German Advance GmbH),
- 5,0 gramos de dióxido de titanio (dióxido de titanio
RN 56 de la Titangesellschaft GmbH, Leverkusen,
Alemania), y
10. 0,5 gramos de pigmento disazoico según el Ejemplo 1,
párrafo 3,

se plastifican a una temperatura de 180° sobre una mezcladora
de cilindros y luego a continuación se prensa durante 5 mi-
nutos a una temperatura de 200° para formar una placa de
aproximadamente 1 mm de espesor. La tinción roja es de soli-
dez a la luz característica.

15.

EJEMPLO 29

Un barniz al fuego de

20. 20 gramos de dióxido de titanio (dióxido de titanio tipo
RN 57 de la Titangesellschaft GmbH, Leverkusen,
Alemania),
- 40 gramos de una solución al 60% de una resina alquídica
de coco (poliéster mixto de ácido graso de aceite de



= 30 =

coco, ácido ftálico y pentaeritrato) en xileno,
24 gramos de una solución al 50% de una resina de melamina
(superbeckamin 852 de la Reichhold Chemie, Hamburgo),
en butanol,

5. 8 gramos de xileno,
7 gramos de éter monometílico de etilenglicol, y
1 gramo de pigmento disazoico según el ejemplo 1, párrafo 3,
se muele finamente en un molino de bolas, y se esparce sobre
una lámina de aluminio, se deja secar y a continuación se
10. cuece durante 30 minutos a 120°.

La tinción rojo pura es de muy buena solidez a la
luz, a la intemperie, al sobrelaqueado y al calor.

EJEMPLO 30

A partir de

15. 10 gramos de pigmento disazoico según el Ejemplo 1
(pigmento bruto o mejorado),
30 gramos de hidrato de alumina y
60 gramos de barniz de imprenta preparado a base de
aceites de linaza y barniz litográfico, se prepara
20. sobre una laminadora de tres cilindros una tinta de
imprenta gráfica. Las impresiones con ello obteni-
das en el procedimiento tipográfico se caracterizan
por un matiz rojo óptimo y de muy buena solidez a la
luz, a los disolventes y al sobrelaqueado.



EJEMPLO 31

Una mezcla de

- 25 gramos de cloruro polivinílico (VESTOLIT B 7021 de la Chemischen Werke Hüls, Alemania),
- 5. 25 gramos de cloruro de polivinílico (VESTOLIT E 8001 de la Chemischen Werke Hüls, Alemania),
- 32 gramos de ftalato dioctílico,
- 1 gramo de dilaurato dibutilestánnico,
- 0,25 gramos de sal de sodio y bario de un éster alquílico
- 10. ácido de ácido fosfórico, por ejemplo FERROCLERE 541 A ^(R) (Pure Chemicals Ltd., Plastics División, Inglaterra) como estabilizador a la luz,
- 6 gramos de creta de champagne
- 10,75 gramos de sangajol [(mezcla de hidrocarburos alifáticos con una zona de ebullición de 130-200° y un índice de evaporación de 81 (éter = 1)] y
- 15. 0,5 gramos de pigmento disazoico según el Ejemplo 1 (pigmento bruto o mejorado),

se muele en un molino de bolas para formar una pasta.

- 20. Con esta pasta se recubre un tejido de lino y el tejido se calienta luego a aproximadamente 160-180°. Este procedimiento se repite todavía dos veces.

- 25. Así se obtiene un cuero artificial teñido homogéneamente de rojo con solidez elevada a la luz, así como buena solidez a la migración y al roce de la pigmentación.

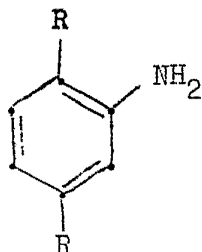


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 9888/67 del 11.7.67.

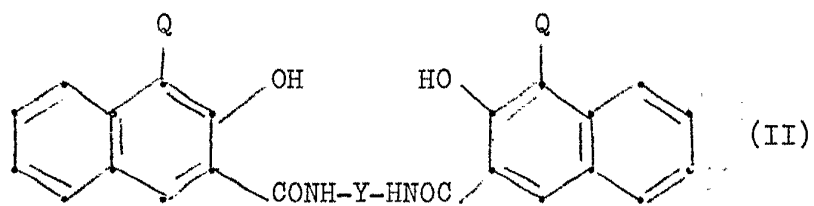
5. 1. Procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos, caracterizado porque se copula 2 equivalentes del compuesto de diazonio de una amina de la fórmula general I

10.



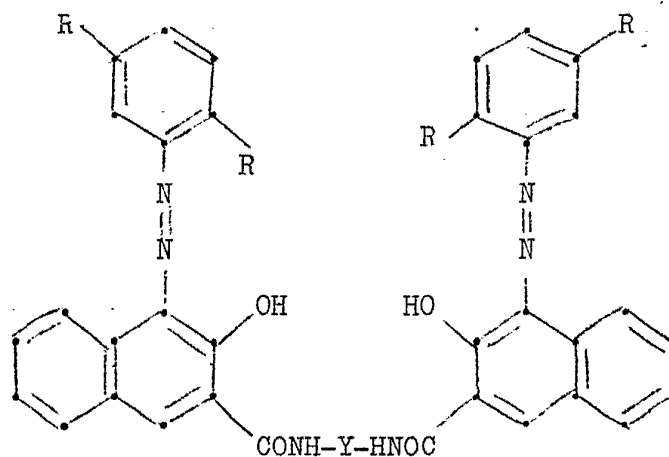
(I)

15. con un equivalente de un componente de copulación de la fórmula general II



para formar un pigmento disazoico de la fórmula general III

10.



en cuyas fórmulas

R significa un grupo de éster de ácido carboxílico



Y significa el radical de una diamina y

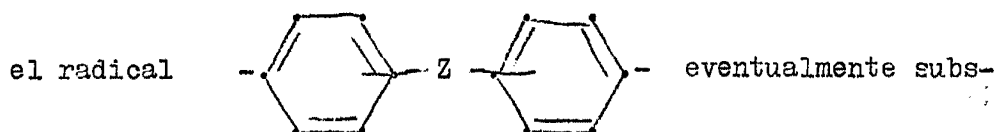
Q significa hidrógeno o un substituyente reemplazable por el grupo azoico,

para lo cual los materiales de partida de las fórmulas I y II se eligen de tal forma que los pigmentos disazoicos de la fórmula III no contengan grupos acuosolubles o grupos formadores de sal.

5. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una amina de la fórmula I, en la que R significa un grupo de éster alquílico inferior de ácido carboxílico.

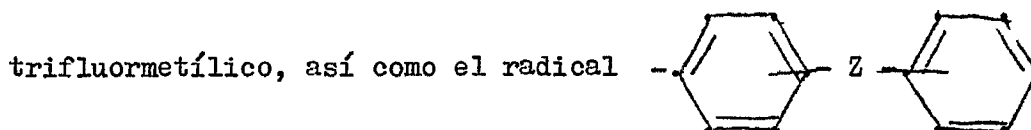
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado porque R significa el grupo de éster metílico del ácido carboxílico.

15. 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un componente de copulación de la fórmula II, en la que Y significa un radical alquilénico, el radical m-fenilénico eventualmente substituido mediante grupos alquílicos inferiores, / ^{el} radical naftilénico, el radical piridílico, un radical de dibenzofurano eventualmente substituido mediante halógeno, un radical difenílico substituido mediante grupos halogenoalquílicos o alcoxi, así como
- 20.



tituido, en donde Z significa el miembro de puente NHCONH, S, O, NH, CH₂, CO, SO₂, SO₂NH, N=N, COO, CONH y Q significa hidrógeno.

5. 5. Procedimiento, según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque Y significa un radical alquilénico con 6 átomos de carbono a lo sumo, el radical piridílico, un radical de dibenzofurano eventualmente substituido mediante halógeno, un radical difenílico substituido mediante grupos



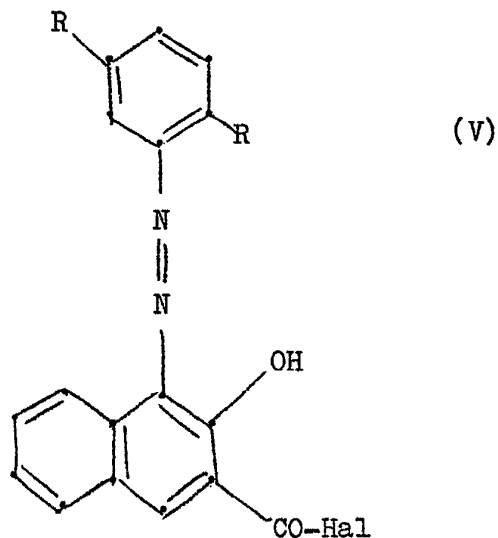
en donde Z significa el miembro de puente NHCONH, S, O, NH, CH₂, SO₂, SO₂NH, N=N, COO o CONH.

15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, que en una alternativa de realización se caracteriza porque se condensa dos equivalentes de un haluro de ácido carboxílico de colorante monoazoico de la fórmula general V

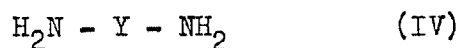


5.

10.



con un equivalente de un compuesto diamínico de la fórmula general IV



15. para formar un pigmento disazoico de la fórmula general III, en cuyas fórmulas R e Y tienen la significación indicada bajo las fórmulas I y II y Hal significa cloro o bromo, y en donde los materiales de partida de las fórmula IV y V se eligen de forma que los pigmentos disazoicos de la fórmula II no contengan grupos acuosolubles o grupos formadores de sal.

20.



7. Procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 10 de Julio 1968

JOSÉ RODRÍGUEZ

D. D. *[Handwritten signature]*

Firmado: JOSE RODRIGUEZ