



CASE 6287/E

358994

SECCION TECNICA	
SITACION I. P. G.	
CLAS. C	09
B	

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 ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos pigmentos colorantes azoicos, insolubles en agua, de la fórmula



en la que

5.  $R_1$  y  $R_3$  significan radicales arílicos o heterocíclicos, pero uno a lo menos de los radicales  $R_1$  y  $R_3$  significa un radical fenomorfolónico-(3),  
mientras que
10.  $R_2$  significa un radical hidroxinaftalínico, en el que el grupo azoico, el grupo hidroxílico y el grupo carbonamídico se hallan en posición 1,2,3,



o el radical de un compuesto cetometilénico enolizable o enolizado

si

a) se condensa un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

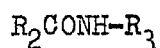


con una amina de la fórmula



o bien

10. b) se copula un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula  $R_1NH_2$  con un componente azoico de la fórmula



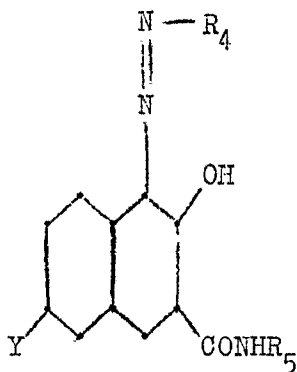
eligiendo para ello los componentes de modo que uno de los radicales  $R_1$  o  $R_3$  presente un radical fenomorfolónico.

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

Particular interés tienen los colorantes de la fórmula



5. (2)



en la que

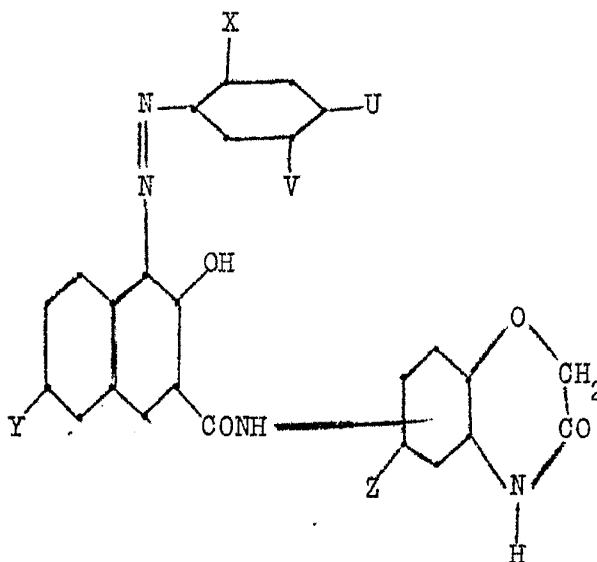
10.  $R_4$  significa un radical bencénico;  
 $R_5$  significa un radical fenomorfolónico -(3); e  
Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo de alco-  
xilo o ciano.

Estos colorantes corresponden preferentemente a la fór-  
mula

15.

20.

(3)

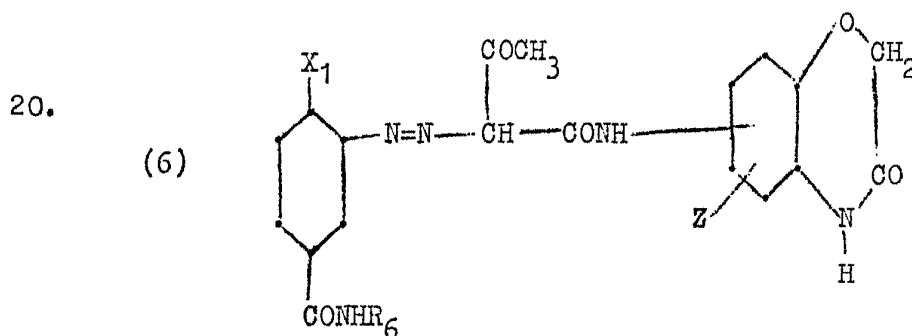
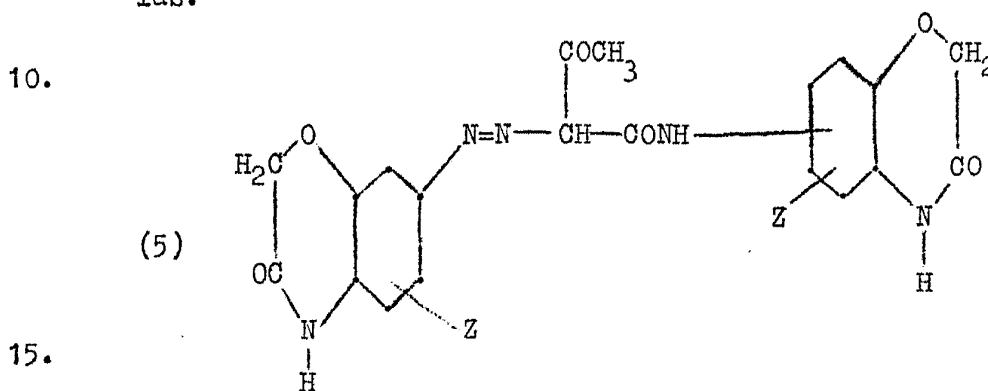


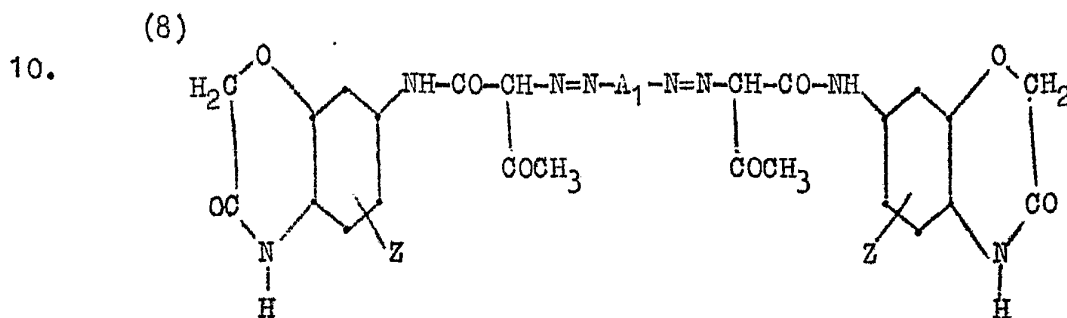
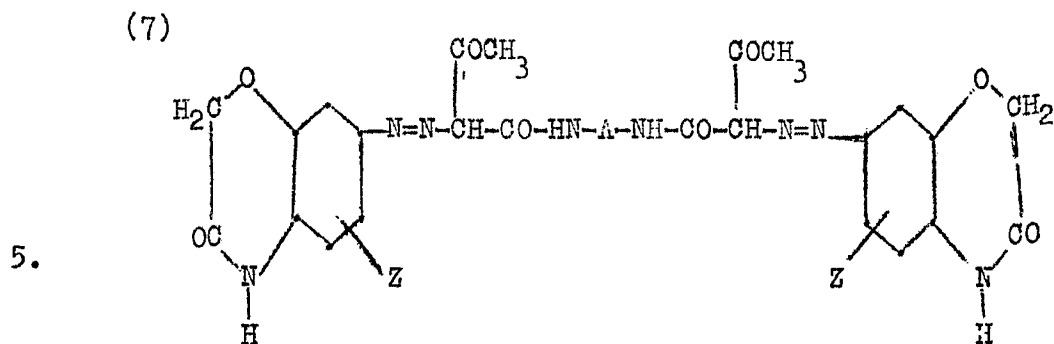




- $X_1$  significa un átomo de halógeno o un grupo de alquilo o alcóxilo;
- $R_6$  y  $R_7$  significan radicales de benceno o de fenomorfolona-(3), pero uno a lo menos de los radicales  $R_6$  y  $R_7$  es un radical de fenomorfolona-(3); e
5. Y y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Asimismo presentan interés los colorantes de las fórmulas:





15. en las que

A significa un radical arilénico (en particular, un radical fenilénico o difenilénico);

A<sub>1</sub> significa un radical arilénico (en particular, difenilénico); y

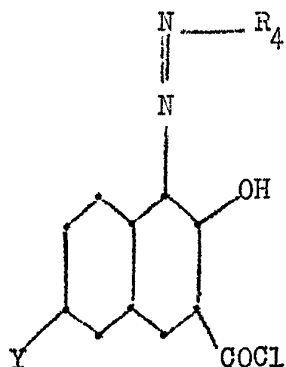
20. R<sub>6</sub>, X<sub>1</sub> y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

Los colorantes de la fórmula (2) se obtienen convenientemente por condensación de un cloruro de ácido carboxílico de colorante azoico de la fórmula



5.

(9)

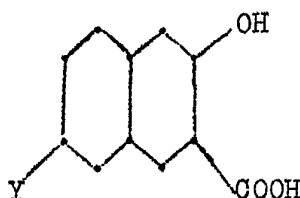


con una aminofenomorfolona.

10.

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico de los que se preparan los cloruros de ácido de la fórmula (9) se obtienen si se copula el compuesto diazoico de una amina de la fórmula  $R_4-NH_2$  con un ácido 2,3-hidroxinaftoico substituído en la posición 6 (eventualmente, con un grupo de halógeno, alcoxilo o ciano), de la fórmula

15.



20.

Como ejemplos de las aminas diazoables de la fórmula  $R_4-NH_2$ , cabe mencionar las siguientes:  
la anilina y, en particular, las anilinas halogenadas,  
como

2-, 3- o 4-cloroanilina,



- 3,4-dicloroanilina,  
2,3-dicloroanilina,  
2,4-dicloroanilina,  
2,5-dicloroanilina,  
5. 2,6-dicloroanilina,  
2,4,5-tricloroanilina,  
2,4,6-tricloroanilina,  
2-, 3- o 4-bromoanilina,  
2,4-dibromoanilina,  
10. 2,5-dibromoanilina,  
2-metil-5-cloroanilina,  
2-metil-4-cloroanilina,  
2-metil-3-cloroanilina,  
2-cloro-5-trifluorometilanilina;  
15. las nitroanilinas, como  
2-, 3- y 4-nitroanilina,  
4-cloro-2-nitroanilina,  
2-cloro-4-nitroanilina,  
4-metil-3-nitroanilina,  
20. 2,4-dimetil-3-nitroanilina,  
2-metil-5-nitroanilina y  
2-metil-4-nitroanilina;  
las alcoxis- y fenoxi-anilinas, como  
2- y 4-metoxianilina,  
25. 2- y 4-etoxianilina,  
3-cloro-4-metoxianilina,



- 2-metoxi-5-nitroanilina,  
2-metoxi-5-cloroanilina,  
2-metoxi-5-trifluorometilanilina,  
éster 2-amino-4-trifluorometil-4'-cloro-difenílico,  
5. 2-nitro-4-cetoxianilina,  
2-metoxi-4-cloro-5-metil-anilina,  
éster 2-amino-4-cloro-difenílico,  
éster 2-amino-2,4-dicloro-difenílico,  
éster 2-amino-4,4'-dicloro-difenílico,  
10. éster 2-amino-4-trifluorometil-difenílico,  
éster 4-amino-2-trifluorometil-difenílico,  
éster 4-amino-2-trifluorometil-2',4'-dicloro-difenílico,  
éster metílico de ácido 1-amino-2-carboxílico  
y asi mismo  
15. éster metílico de ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico,  
éster metílico de ácido 2-amino-5-nitrobenzoico,  
trifluoruro 4-amino-3-nitro-benzoico,  
trifluoruro 2-amino-5-nitro-benzoico,  
metilánida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-carboxílico,  
20. 2,5-dimetoxi-4-benzoilamino-anilina,  
2,5-dimetil-4-benzoilamino-anilina,  
2-cloro-5-metoxi-4-benzoilamino-anilina,  
2-metoxi-5-metil-4-benzoilamino-anilina  
y en particular  
25. anida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,  
anilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,





- 3'-trifluorometilánilida de ácido 4-metoxi-3-amino-  
benzoico,  
2',5'-dicloroanilida de ácido 4-carboxoxi-3-amino-  
benzoico,  
5. 3',5'-bis-trifluorometilánilida de ácido 4-metoxi-  
-3-aminobenzoico,  
2'-cloro-5'-trifluorometilánilida de ácido 4-metoxi-  
-3-aminobenzoico,  
2',5'-dimetoxi-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-  
10. -aminobenzoico y  
2',5'-dimetil-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-  
-aminobenzoico.

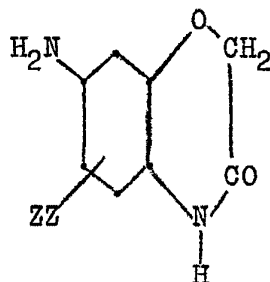
Los ácidos carboxílicos de colorante azoico que se ob-  
tienen se tratan con agentes capacitados para transformar los  
15. ácidos carboxílicos en sus haluros (por ejemplo, cloruros o  
bromuros); así, en particular, con haluros de fósforo (como el  
pentabromuro de fósforo o el tricloruro o pentacloruro de fós-  
foro), con oxihaluros de fósforo y, preferentemente, con cloru-  
ro de tionilo.

20. El tratamiento con tales agentes halogenadores de los  
ácidos se efectúa de conveniencia en disolventes orgánicos in-  
diferentes; por ejemplo, dietilformamida, clorobencenos, como  
el mono- o di-clorobenceno, tolueno, xileno o nitrobenzono, en  
el caso de los cinco últimos eventualmente con adición de dime-  
25. tilformamida.



En la preparación de los haluros de ácido carboxílico es por lo general conveniente secar de antemano los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o eximirlos del agua aceotrópicamente por cbullición en un disolvente orgánico. El secado aceótropo puede efectuarse, si se desea, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes halogenadores de ácido. Los cloruros de ácido carboxílico de colorante azoico obtenidos se condensan luego con una aminofenomorfolona-(3), de preferencia una 7-amino-fenomorfolona-(3) de la fórmula

10.



15.

en la que

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcóxilo.

Como ejemplos de amino-fenomorfolonas-(3) cabe mencio-

20.

nar:

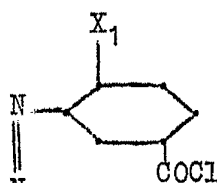
- la 7-amino-fenomorfolona-(3),
- la 7-amino-6-metil-fenomorfolona-(3),
- la 7-amino-6-metoxi-fenomorfolona-(3),
- la 7-amino-6-cloro-fenomorfolona-(3),
- la 6-amino-fenomorfolona-(3) y



la 6-amino-8-cloro-fenomorfolona-(3).

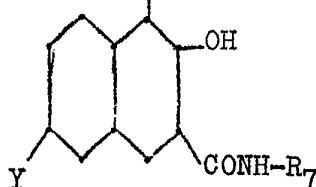
Los colorantes de la fórmula (4) se obtienen convenientemente por condensación de un cloruro carboxílico de colorante azoico de la fórmula

5.



10.

(10)

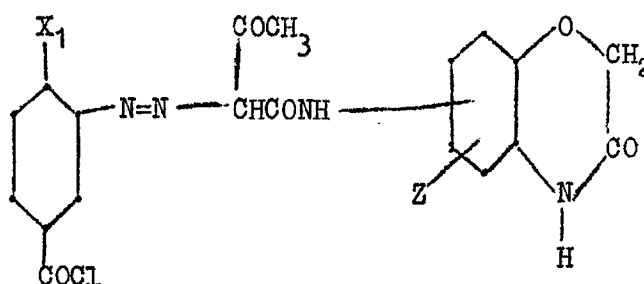


con un aminobenceno o una aminofenomorfolona-(3); y los colorantes de la fórmula (6), por condensación de un cloruro carboxílico de colorante azoico de la fórmula

15.

con un aminobenceno o una aminofenomorfolona-(3); y los colorantes de la fórmula (6), por condensación de un cloruro carboxílico de colorante azoico de la fórmula

(11)



20.

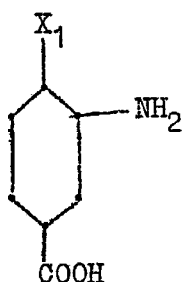
con un aminobenceno o una aminofenomorfolona-(3).

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico en que se



basan los cloruros carboxílicos de colorante azoico de la fórmula (11) se obtienen por copulación del compuesto diazoico de un ácido aminobenzoico de la fórmula

5.



10. (por ejemplo, del ácido 3-amino-4-cloro-, 3-amino-4-metil- o 3-amino-4-metoxi-benzoico) con la respectiva acetoacetilamino-fenomorfolona.

15. La condensación entre los cloruros de ácido carboxílico del tipo mencionado al principio y la aminofenomorfolona-(3) o el aminobenceno se efectúa de conveniencia en medio anhidro. En estas condiciones, la condensación se realiza por lo general con sorprendente facilidad aún a temperaturas que se hallan en el intervalo de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, 20. el triclorobenceno, el nitrobeneno, etcétera. Para acelerarla, se recomienda por lo general emplear un agente aceptor de ácido, como acetato sódico anhidro o piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se consiguen con muy buen rendimiento y en estado pu- 25. ro. Es conveniente que se segreguen de antemano los cloruros

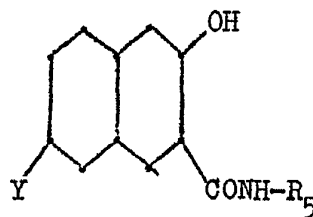


de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede renunciarse sin detrimento a la segregación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.

5.

A los colorantes de la fórmula (2) se llega también por copulación del compuesto diazoico de un aminobenceno de la fórmula  $R_4-NH_2$  con un nafteno de la fórmula

10.



15.

También los colorantes de la fórmula (5) se obtienen convenientemente por copulación de una aminofenomorfolona, diazoada, con la respectiva acetoacetilaminofenomorfolona.

20.

Por último los colorantes de la fórmula (8) se obtienen también de la mejor manera por el procedimiento de copulación, a saber, copulando una arilendiamina, diazoada, con la respectiva acetoacetilamino-fenomorfolona; y los colorantes de la fórmula (7), por copulación de una aminofenomorfolona-(3), diazoada, con una bis-acetoacetilarilendiamina en la proporción molar 2:1.



- La copulación se realiza convenientemente por adición gradual de la solución alcalinoacuosa del componente de copulación a la solución ácido de la sal de diazonio. La cantidad de hidróxido alcalino empleada para la solución del componente de copulación se mide de conveniencia de modo que baste para neutralizar el ácido mineral que durante la copulación se desprende de la sal de diazonio. La copulación se efectúa de conveniencia en un pH de 4 a 6. El pH se ajusta ventajosamente por adición de un amortiguador. En calidad de amortiguadores están indicadas, por ejemplo, las sales, en particular las sales alcalinas del ácido fórmico, del ácido fosfórico o especialmente del ácido acético. La solución alcalina del componente de copulación contiene de conveniencia un agente humectante, dispersante o emulgente; por ejemplo, un sulfonato de aralquilo, como el sulfonato de dodecilo o la sal sódica del ácido 1,1'-naftilmetansulfónico, productos de policondensación de óxidos de alquileo, como el producto de la acción de óxido de etileno sobre para-octilfenol terciario, y ésteres alquílicos de sulferricinoleatos, por ejemplo el sulferricinoleato de n-butilo. La dispersión del componente de copulación puede contener también con ventaja coloides protectores; por ejemplo, metilcelulosa o pequeñas cantidades de disolventes orgánicos inertes, insolubles o difícilmente soluble en agua, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, los diclorobencenos o el nitrobenceno, lo mismo que halohidrocarburos alifáti-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



cos, como por ejemplo el tetracloruro de carbono o el tricloro-  
etileno, y disolventes orgánicos miscibles con el agua, como  
acetona, éter monometílico de etilenglicol, metilcetilcetona,  
metanol, etanol, isopropanol o dimetilformamida.

5. La copulación puede efectuarse también ventajosamente  
combinando de modo continuo una solución ácida de la sal diazó-  
nica con una solución alcalina del componente de copulación, en  
una tobera mezcladora, lo que hace que se produzca una copula-  
ción inmediata de los componentes. Hay que procurar que el com-  
ponente diazoico y el componente de copulación se hallen en la  
tobera mezcladora en cantidades equimoleculares, aunque un pe-  
queño exceso del componente de copulación resulta ventajoso.  
Esto se realiza de la manera más sencilla por la regulación del  
pH del líquido en la tobera mezcladora. También debe procurarse  
que en la tobera mezcladora se produzca una intensa turbulencia  
de ambas soluciones. La dispersión de colorante que se origina  
se extrae constantemente de la tobera mezcladora y el colorante  
se separa por filtración.

20. Según la modalidad de realización c) del procedimiento  
de este invento, se llega a los nuevos pigmentos colorantes si  
se calienta un compuesto diazoamínico, provisto del radical  $R_1$ ,  
con el componente de copulación en un disolvente orgánico, even-  
tualmente en un disolvente acuoso orgánico, de preferencia en  
presencia de un ácido.

25. Las araldiazoamidas que cabe emplear según este invento



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. aminas alifáticas, 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 aminooctansulfónico,  
el ácido metilaminooctansulfónico,  
el ácido guaniletansulfónico,
25. el ácido beta-aminoetil-sulfúrico;  
aminas alicíclicas, como



- la ciclohexilamina,  
la N-metilciclohexilamina y  
la diciticlohexilamina;  
aminas aromáticas, como
5. el ácido 4-aminobenzoico,  
el ácido sulfanílico,  
el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico,  
la (4-sulfofenil)-guanidina,  
el ácido 4-N-metilaminobenzoico,
10. el ácido 4-etilaminobenzoico,  
el ácido 1-aminonaftalín-4-sulfónico y  
el ácido 1-aminonaftalín-2,4-disulfónico;  
aminas heterocíclicas, como
15. la piperidina,  
la morfolina,  
la pirrolidina,  
el dihidroindol;
- y por último también
20. la cianamida sódica o  
la diciandiamida.

25. Por lo general, los compuestos diazoamínicos resultantes son difícilmente solubles en agua fría y pueden separarse en forma cristalizada del medio reaccional, eventualmente después de salificación. En muchos casos, las tortas húmedas de prensa pueden emplearse para la transformación ulterior. En



algunas circunstancias puede ser conveniente deshidratar las diazoamidas antes de la reacción, por secado en vacío:

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

La copulación se efectúa de conveniencia en caliente, de preferencia a temperaturas entre 80 y 180° C, y por lo general se desarrolla con mucha rapidez y de manera completa.

- Gracias a su insolubilidad, los pigmentos obtenidos pueden aislarse de las mezclas reaccionales por filtración. Dado que los productos secundarios quedan en solución, los pigmentos resultantes se presentan con extraordinaria pureza. Está indicado el tratamiento final con disolventes orgánicos en el caso de los pigmentos que se obtienen por la vía de la copulación



acuosa. Otras ventajas más del procedimiento de este invento son el gran rendimiento, la forma favorable para la técnica de la pigmentación y la constancia de las propiedades que se logran en los pigmentos obtenidos.

5. Los pigmentos resultantes de este 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, barnices o formadores de barnices, soluciones o productos a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como las resinas de polimerización o las resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno y el poliacrilonitrilo), gomas, caseínas, siliconas y resinas de silicona. Además, se los puede emplear ventajosamente para la fabricación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas de laminación.

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

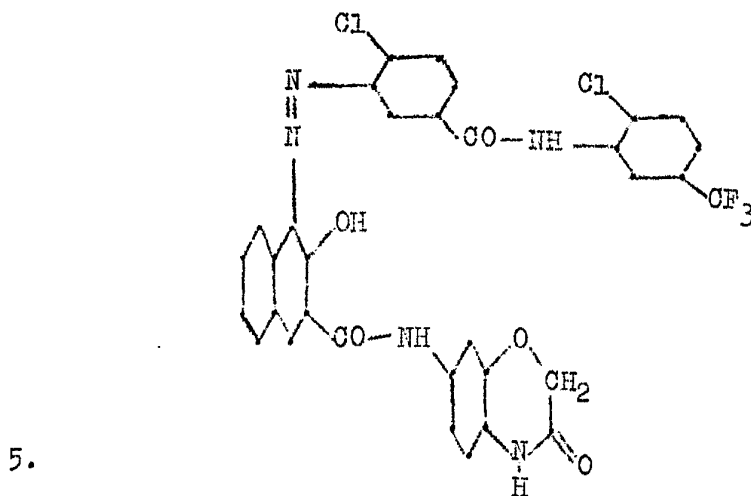


= 22 =

Ejemplo 1

Se tratan en 250 volúmenes de clorobenceno, con 3,9 volúmenes de dimetilformamida y 2,1 volúmenes de cloruro de ticonilo, 27,4 partes del colorante que se obtiene por copulación de 1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-cloro-5-trifluorometil-benceno, diazoado, con ácido 2,3-hidroxinaftoico, Se calienta la mezcla a temperatura de 55 a 60° C durante 12 horas y luego se la deja enfriar otra vez. A continuación se separa por filtración el cloruro de ácido colorante, cristalino, se le lava con un poco de benceno y se le seca en vacío a temperatura de 60 a 70° C. Se obtienen 23,1 partes de cloruro (81,6 % de la teoría).

17,0 partes de este cloruro se calientan durante 12 horas a temperatura de 130 a 140° C con 5,57 partes de 7-amino-fenomorfolona-(3) en 1300 volúmenes de clorobenceno. Luego se separa por filtración en caliente el pigmento originado, se le lava con o-diclorobenceno caliente, con etanol y con agua y se le seca en vacío a temperatura de 60 a 70° C. Se obtienen 15,7 partes (75,5 % de la teoría) de un polvo de color castaño. Este pigmento corresponde a la constitución



La tabla que sigue contiene las fórmulas de otros colorantes pigmentarios que se prepararon por la vía que se ha indicado. La columna I indica la base diazoica empleada. La columna II, la base de condensación; y la columna III, el matiz de la hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento.

	I	II	III
1.	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2,5-dicloro-benceno	7-amino-fenomorfolona-(3)	pardo amarillento
2.	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-benceno	"	pardo rojizo
15.	3	6-metoxi-7-amino-fenomorfolona-(3)	pardo
4	1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-3-trifluorometil-benceno	7-amino-fenomorfolona-(3)	escarlata



	I	II	III
5	1-(3'-amino-4'-metil-benzoi-lamino)-2,5-dicloro-benceno	7-amino-fenomorfona-(3)	rojo
6	fenilamina de ácido 3-amino-4-metil-benzoico	"	rojo
7	1-(3'-amino-4'-meto-xi-benzoilamino)-3-trifluo-rometil-benceno	"	rojo azulado
8	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoi-lamino)-2-metoxi-benceno	6-metil-7-amino-fenomorfona-(3)	pardo amari-lento
5. 9	2,4,5-tricloro-1-aminoben-ceno	6-metil-7-amino-fe-nomorfona-(3)	pardo
10 10	2,5-dicloro-1-amino-bence-no	"	pardo
11	2-cloro-5-trifluorometil-1-aminobenceno	"	pardo amari-lento
12	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoi-lamino)-2-cloro-5-trifluo-rometilbenceno	"	pardo
13	1-(3'-amino-4'-clorobenzoi-lamino)-3-trifluorometil-benceno	"	rojo
10. 14	1-(3'-amino-4'-clorobenzoi-lamino)-2-trifluorometil-4-clorobenceno	"	pardo amari-lento
15	fenilamida de ácido 3-ami-no-4-cloro-benzoico	"	rojo



	I	II	III
16	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-cloro-5-trifluorometil-benceno	6-cloro-7-amino-fenomorfolona-(3)	escarlata
17	1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-2-cloro-5-trifluorometil-benceno	"	escarlata
18	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2,4-diclorobenceno	"	anaranjado
5. 19	1-(3'-amino-4'-clorobenzoil-amino)-3-trifluorometil-benceno	6-cloro-7-amino-fenomorfolona-(3)	escarlata
20	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-trifluorometil-4-clorobenceno	"	anaranjado
21	1-amino-2-metoxi-4-clorobenceno	"	rojo
22	fenilamida de ácido 3-amino-4-cloro-benzoico	"	anaranjado rojizo
10. 23	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2,4,5-triclorobenceno	"	anaranjado parduzco
24	1-amino-2,4,5-triclorobenceno	7-amino-fenomorfolona-(3)	pardo amarillento
25	1-amino-2-cloro-5-trifluorometil-benceno	"	pardo



	I	II	III	
	26	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2,4-diclorobenceno	7-amino-fenomorfona-(3)	rojo parduzco
	27	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-trifluorometil-4-clorobenceno	"	escarlata
	28	1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-2,4-diclorobenceno	"	rojo
	29	1-(3'-amino-4'-metoxi-benzoilamino)-2-metilbenceno	7-aminofenomorfona-(3)	rubí
5.	30	1-amino-2-nitro-4-trifluorometilbenceno	"	pardo amarillento
	31	1-(3'-amino-4'-metilbenzoilamino)-2-metilbenceno	"	escarlata
	32	1-(3'-amino-4'-metilbenzoilamino)-2-clorobenceno	"	escarlata
	33	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-metilbenceno	"	anaranjado rojizo
	34	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-clorobenceno	"	anaranjado rojizo
10.	35	1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno	"	burdeos
	36	1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-2-trifluorometil-4-clorobenceno	"	escarlata



	I	II	III	
	37	1-(3'-amino-benzoilamino)-2-cloro-5-trifluorometil-benceno	7-aminofenomorfolona-(3)	anaranjado parduzco
	38	1-(3'-amino-4'-clorobenzoilamino)-3-trifluorometil-benceno	"	anaranjado
	39	1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-2-cloro-5-trifluorometil-benceno	7-amino-fenomorfolona-(3)	pardo rojizo
	40	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2,4-dicloro-benceno	6-metil-7-amino-fenomorfolona-(3)	pardo amarillento
5.	41	1-(3'-amino-4'-clorobenzoilamino)-2-metilbenceno	"	escarlata
	42	1-(3'-amino-4'-metoxi-benzoilamino)-2-metilbenceno	"	rubí
	43	1-amino-2-nitro-4-trifluorometil-benceno	"	pardo
	44	1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-2-cloro-5-trifluorometil-benceno	"	pardo
	45	1-amino-2-metoxi-4-cloro-benceno	"	rojo azulado
10.	46	1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-2-metoxibenceno	"	escarlata
	47	1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-2-metilbenceno	"	rojo



	I	II	III
48	1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)-2-clorobenceno	6-metil-7-amino-fenomorfolona-(3)	rojo
49	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2,4-diclorobenceno	6-amino-8-cloro-fenomorfolona-(3)	rojo
50	1-(3'-amino-4'-metoxi-benzoilamino)-2-cloro-benceno	7-amino-fenomorfolona-(3)	rojo azulado
51	6-cloro-7-amino-fenomorfolona-(3)	6-cloro-7-amino-fenomorfolona-(3)	burdeos
5. 52	1-amino-2-cloro-4-metil-benceno	"	escarlata
53	1-amino-2,5-dicloro-benceno	6-metoxi-7-amino-fenomorfolona-(3)	pardo amarillento
54	1-(3'-amino-4'-clorobenzoilamino)-2-trifluorometil-4-clorobenceno	"	pardo amarillento

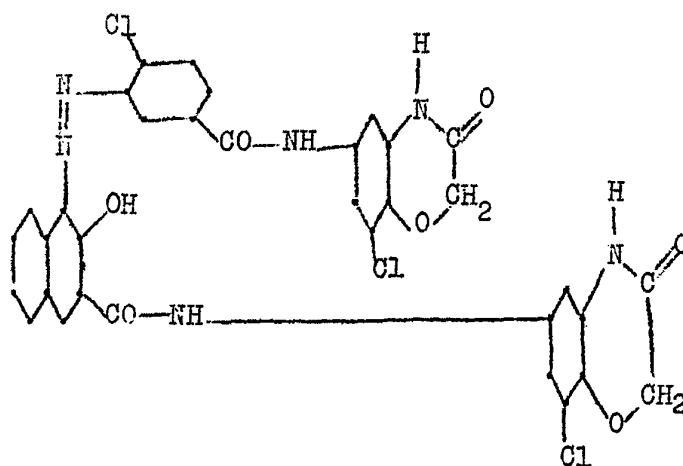
Ejemplo 2

10. Se calienta a temperatura de 70 a 75°, durante tres horas, una mezcla de 37,05 partes del colorante que se obtiene por copulación de ácido 3-amino-4-clorobenceno-1-carboxílico, diazoado, con ácido 2,3-oxinaftoico, 150 volúmenes de clorobenceno, 1,6 volúmenes de dimetilfor-



mamida y 16,5 volúmenes de cloruro de tionilo y se la deja enfriar otra vez. Luego se separa por filtración el cloruro de ácido colorante groseramente cristalino, y se le seca. Se obtienen 38 partes del cloruro.

5. 8,15 partes de este cloruro se calientan a temperatura de 130 a 140°, durante 12 horas, junto con 8,8 partes de 6-amino-8-cloro-fenomorfolona-(3) y 3,2 volúmenes de piridina en 500 volúmenes de clorobenceno. Después se separa por filtración en caliente el pigmento formado
10. y se le lava con clorobenceno caliente, con alcohol caliente y con agua. Por secado consecutivo en vacío, a temperatura de 60 a 70°, se obtienen 13,1 partes del pigmento, en forma de un polvo de color rojo oscuro. Este, incorporado en división fina a la hoja de cloruro de polivinilo,
15. le confiere un colorido rojo florido, sólido a la migración. El pigmento tiene la fórmula



20. Si en el segundo párrafo se emplea, en lugar de



la 6-amino-8-cloro-fenomorfolona-(3), la 6-metoxi-7-amino-fenomorfolona-(3), se obtiene un pigmento pardo.

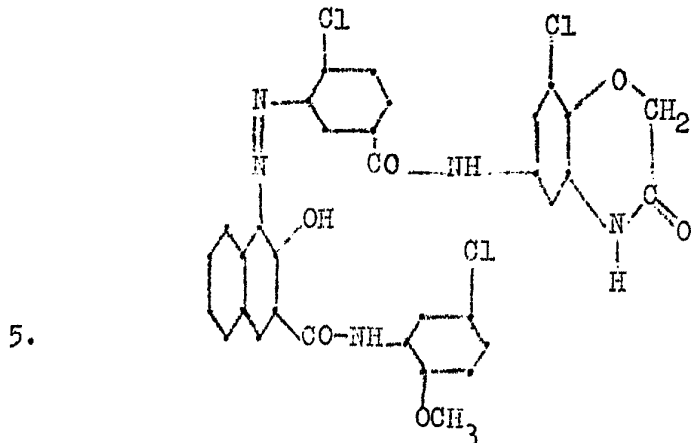
Ejemplo 3

Se tratan con 0,8 volúmenes de dimetilformamida y 14,2 volúmenes de cloruro de tionilo, en 350 volúmenes de clorobenceno, 51 partes del colorante que se obtiene por copulación de ácido 3-amino-4-cloro-benzen-1-carboxílico, diazoado, con 1-(2',3'-oxinaftoilamino)-2-dimetoxi-5-cloro-benceno. Se calienta la mezcla a temperatura de 130° a 140° y al cabo de 30 minutos se añaden todavía 0,4 volúmenes de dimetilformamida y 7,2 volúmenes de cloruro de tionilo. Después de otros 30 minutos, se deja enfriar y se aísla como de ordinario el cloruro cristalizado de ácido colorante. Se obtienen 50,7 partes del cloruro.

5,3 partes de este cloruro se calientan a temperatura de 130 a 140°, durante 12 horas, junto con 2,1 partes de 6-amino-8-cloro-fenomorfolona-(3) y 0,8 volúmenes de piridina en 250 volúmenes de clorobenceno. Se separa luego el pigmento por filtración en caliente, se le lava con clorobenceno caliente, con alcohol caliente y con agua y se le seca. Se obtienen 5,9 partes de un polvo rojo, que tiñe el cloruro de polivinilo de un matiz escarlata, sólido a la migración. El pigmento corresponde



a la fórmula



10. Si en el segundo párrafo se emplea, en lugar de la 6-amino-8-cloro-fenomorfolona-(3), la 6-metil-7-amino-fenomorfolona-(3), se obtiene un resultado muy semejante; la 6-metoxi-7-amino-fenomorfolona-(3) conduce a un matiz anaranjado.

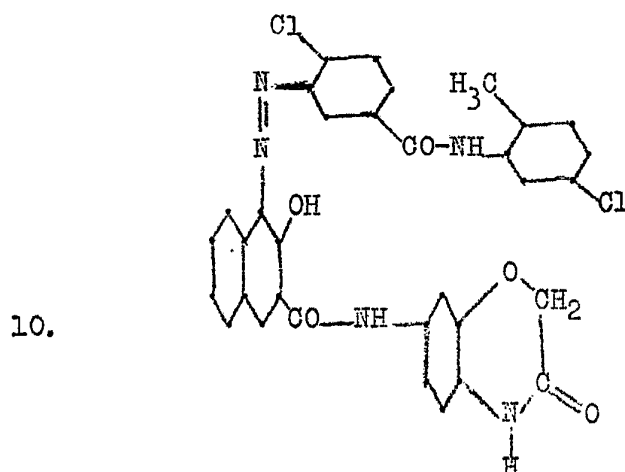
Ejemplo 4

15. Se disuelven 2,95 partes de 1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-metil-5-clorobenceno en 10 volúmenes de ácido acético glacial con 3 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y luego se diazoa a temperatura de 0 a 5° con 5 volúmenes de nitrito sódico 2-n. Se agita durante 30 minutos todavía, se diluye luego con un volumen igual de agua helada y se deja afluir la solución diazoica, en 15 minutos, a una solución de 3,35 partes de 7-(2', 3'-oxinaftoilamino)-fenomorfolona-(3) en 150 volúmenes de dimetilformamida, a los que se han añadido todavía 2 par-
- 20.



tes de acetato sódico anhidro. La copulación se produce instantáneamente. Al cabo de 2 horas, se separa el pigmento por filtración y se le lava con dimetilformamida, con agua y con metanol. Secando, se obtienen 5,8 partes

5. del pigmento de la fórmula



15. Puesto en división fina, por uno de los métodos usuales, el pigmento imparte al cloruro de polivinilo un matiz rojo mate, sólido a la migración.

20. La 7-(2',3'-oxinaftoilamino)-fenomorfolona-(3) empleada puede sintetizarse por condensación de ácido 2,3-oxinaftoico con 7-amino-fenomorfolona-(3) en tolueno, bajo la acción condensante del tricloruro de fósforo. Muestra un punto de fusión superior a 300°.

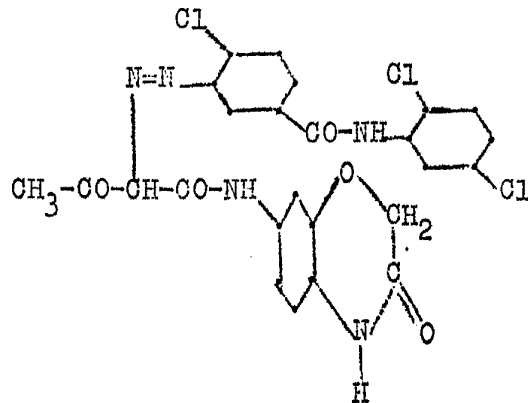
#### Ejemplo 5

Se calientan a temperatura de 65 a 70°, durante



- 3  $\frac{1}{2}$  horas, con 0,4 volúmenes de dimetilformamida y 7,1 volúmenes de cloruro de tionilo en 250 volúmenes de clorobenceno, 21,6 partes del ácido carboxílico de colorante azoico que se obtiene por copulación de ácido 3-amino-4-clorobencen-1-carboxílico, diazoado, con 7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3) en medio de ácido acético. Se forma una suspensión de agujas finas cristalinas. Después del enfriamiento, se filtra y se seca en vacío a temperatura de 50 a 60°. Se obtienen 21,8 partes del cloruro de ácido carboxílico de colorante azoico.
- 10.

- 4,5 partes de este cloruro se calientan a temperatura de 130 a 140°, durante 12 horas, en mezcla con 1,7 partes de 1-amino-2,5-diclorobenceno en 150 volúmenes de o-diclorobenceno. Transcurrido este tiempo, se separa por filtración en caliente el pigmento formado, se le lava con o-diclorobenceno caliente, con dimetilformamida, con metanol y con agua y se le seca. Se obtienen 3,5 partes de polvo pigmentario amarillo verdoso, que tiñe el cloruro de polivinilo con el mismo tono, sólido a la migración. El pigmento tiene la fórmula presunta
- 15.
- 20.



25.



Si en el párrafo segundo se emplean, en lugar de 1-amino-2,5-diclorobenceno, cantidades equivalentes de 4-amino-naftoestirilo o de 1-amino-2,5-dicloro-4-benzoilamino-benceno, se obtienen colorantes pigmentaricos de propiedades totalmente semejantes.

La tabla que sigue expone otros pigmentos más que se obtienen según las indicaciones de este ejemplo, si se emplea, como componente de copulación, la 6-cloro-7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3) en lugar de la 7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3) y si los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenidos se condensan, después de transformados en los cloruros de ácido, con la amina indicada en la columna I.

	I	II
15.	1 aminobenceno	amarillo verdoso
	2 1-amino-2,5-diclorobenceno	amarillo verdoso
	3 1-amino-2,5-dicloro-4-benzoilamino-benceno	amarillo
	4 6-cloro-7-amino-fenomorfolona-(3)	amarillo verdoso

Las acetoacetilamino-fenomorfolonas-(3) empleadas en este ejemplo y en los siguientes se obtienen con facilidad por reacción de las respectivas amino-fenomorfolonas-(3) con el ácido azoico correspondiente.



folonas-(3) con diaceteno en medio de ácido acético.  
Muestran los puntos de fusión siguientes:

	7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3)	176-179 <sup>o</sup>
	7-acetoacetilamino-6-cloro-fenomorfolona-(3)	210-211 <sup>o</sup>
5.	7-acetoacetilamino-6-metil-fenomorfolona-(3)	> 250 <sup>o</sup>
	7-acetoacetilamino-6-metoxi-fenomorfolona-(3)	253-255 <sup>o</sup>
	6-acetoacetilamino-6-cloro-fenomorfolona-(3)	210-211 <sup>o</sup>

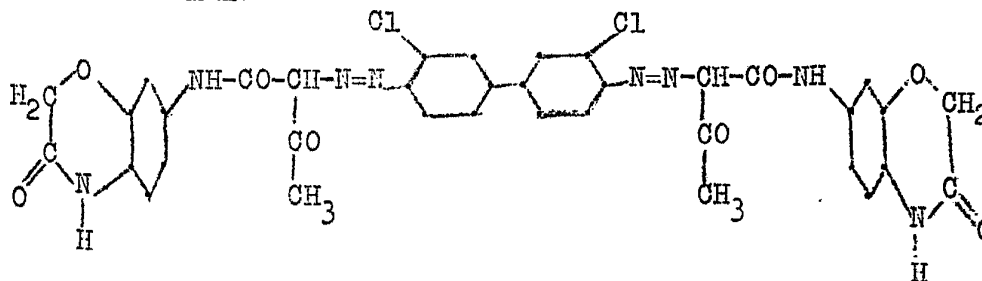
Ejemplo 6

- Se agitan durante 2 horas 3,26 partes de dicloro-
10. hidrato de 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo en 20 volúmenes de agua con 5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Luego se añade un poco de hielo y a temperatura de 0 a 5<sup>o</sup>, en el curso de 30 minutos, se instilan 5 volúmenes de una solución 4-n de nitrito sódico. Se agita
15. una hora todavía a temperatura de 0 a 5<sup>o</sup> y luego se filtra para clarificar la solución tetrazoica. Se hace afluir esta solución, a temperatura de 10 a 15<sup>o</sup> y en 15 minutos, a una solución de 5 partes de 7-aceto-acetilamino-fenomorfolona-(3) en 60 volúmenes de dimetilformamida,
20. a la que se añaden todavía 6,55 partes de acetato sódico anhidro. Se agita la mezcla de copulación durante la noche, se separa luego por filtración el pigmento formado,



se lava éste con agua y con alcohol y se le seca. Se obtienen 7,7 partes de un producto duro, de color pardo, que, puesto en división fina por uno de los métodos usuales, tiñe el cloruro de polivinilo con un matiz anaranjado fuerte, sólido a la migración. El pigmento tiene la fórmula

5. fórmula



10. Ejemplo 7

Se agitan 1,78 partes de 6-metil-7-amino-fenomorfolona-(3) en 10 volúmenes de agua con 2,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Luego se enfría por fuera hasta 0°, se añaden 10 partes de hielo todavía y se diazona en 5 a 10 minutos, por instilación de 5 volúmenes de solución 2-n de nitrito sódico. Se agita durante 30 minutos más, se añaden para destruir un pequeño exceso eventual de nitrito sódico, una pequeña cantidad de ácido sulfamínico y se filtra para separar algunas pequeñas impurezas. Se hace afluir esta solución, en el curso de media hora, a una mezcla de 2,62 partes de 6-metil-7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3), 50 volúmenes de dimetilformamida y 3,3 partes de acetato sódico anhidro,

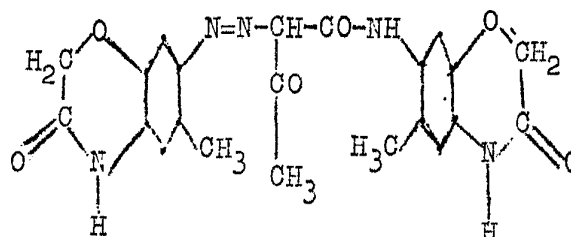
15.

20.



se agita durante algunas horas a la temperatura ambiente y luego se separa por filtración el pigmento formado. Se lava éste con agua y con metanol y se le seca. Para ponerlo en una forma utilizable colorísticamente, se pulveriza el pigmento y se le calienta a temperatura de 120 a 180°, en 75 volúmenes de sulfóxido de dimetilo, durante 30 minutos. Después del enfriamiento, se separa por filtración el pigmento recristalizado, se le lava con agua y con metanol y se le seca. Se obtienen 4,3 partes de un polvo amarillo brillante, que tiñe el cloruro de polivinilo con un tono amarillo intenso de buena solidez a la migración y a la luz. El pigmento tiene la fórmula

15.



20.

La tabla que sigue muestra otros colorantes pigmentarios que se obtienen por la vía que se ha indicado. La columna I indica el componente diazoico; la columna II, el componente de copulación; y la columna III, el matiz obtenible con el colorante en el cloruro de polivinilo.



	I	II	III
	1 6-metoxi-7-amino-fenomorfolona-(3)	6-metoxi-7-acetocetilamino-fenomorfolona-(3)	amarillo
	2 "	7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3)	amarillo
	3 "	6-metil-7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3)	anaranjado
	4 6-cloro-7-amino-fenomorfolona-(3)	7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3)	amarillo verdoso
5.	5 "	6-metil-7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3)	amarillo
	6 "	6-cloro-7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3)	amarillo verdoso
	7 6-metil-7-amino-fenomorfolona-(3)	"	anaranjado
	8 "	7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3)	amarillo
	9 7-amino-fenomorfolona-(3)	6-metil-7-acetocetilamino-fenomorfolona-(3)	amarillo
10.	10 "	7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3)	amarillo verdoso



	I	II	III
11	1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-cloro-5-trifluorometil-benceno	6-cloro-7-acetoacetilamino-fenomorfolona-(3)	amarillo verdoso
12	6-metil-7-amino-fenomorfolona-(3)	5-acetoacetilamino-bencimidazolona	pardo

Ejemplo 8

Se mezclan entre sí 65 partes de cloruro de polivinilo, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del pigmento obtenido según el ejemplo 1 y luego se lamina la mezcla en vaivén en una calandria de dos rodillos, durante 7 minutos y a 190°. Se obtiene una hoja parda, de muy buena solidez a la luz y a la migración,

= . =



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patentes suizas núm. 14143/67 del 10 de octubre de 1.967 y núm.

5. 11205/68 del 25 de Julio de 1.968, existiendo en ellas unidad de invención.

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



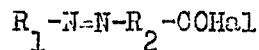
10. en la que

$R_1$  y  $R_3$  significan radicales arílicos o heterocíclicos pero uno a lo menos de los radicales  $R_1$  y  $R_3$  significa un radical de fenomorfolona-(3); y

15.  $R_2$  significa un radical hidroxinaftalínico, en el que el grupo azoico, el grupo hidroxílico y el grupo carbonamídico se hallan en posición 1,2,3, o el radical de un compuesto cetometilénico enolizable o enolizado,

20. caracterizado por:

a) condensarse un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

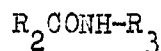


con una amina de la fórmula



o bien

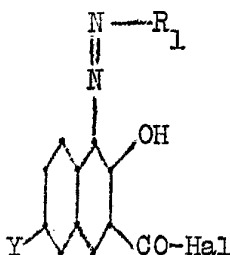
- 5. b) copularse un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula  $R_1NH_2$  con un componente azoico de la fórmula



- 10. para lo cual se eligen los componentes de tal modo que uno de los radicales  $R_1$  o  $R_3$  presente un radical fenomorfolónico.

2. Procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes monoazoicos según la reivindicación 1, caracterizado por:

- 15. a) condensarse un haluro de ácido carboxílico de la fórmula



- 20. con una amino-fenomorfolona-(3);  
o bien

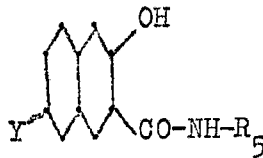


b) copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



con un naftol de la fórmula

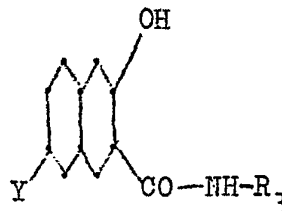
5.



o bien

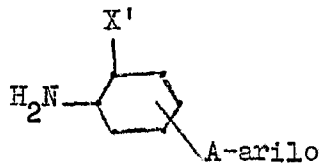
c) calentarse un compuesto diazoamínico, provisto del radical  $R_1$ , con un naftol de la fórmula

10.



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

15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de aminas diazoables de la fórmula



en la que

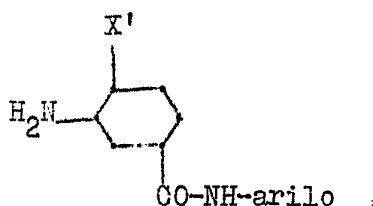
20.  $X'$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,



un grupo de alquilo o alcozilo de peso molecular bajo, un grupo de fenoxilo (eventualmente, sustituido) un grupo de éster carboxílico o un grupo nitro;

5. A significa un grupo -CONH que se halla en posición meta o para respecto al grupo amínico; y "arilo" significa un radical (eventualmente, sustituido) bencénico, naftalínico o p-difenílico.

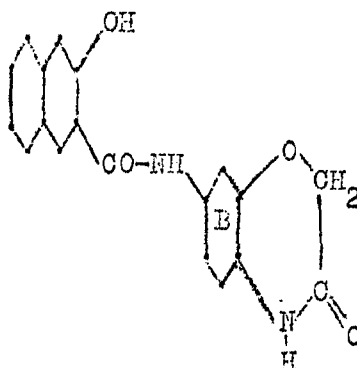
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por partirse de aminas diazoables de la fórmula



donde

15. X' y "arilo" tienen el significado que se ha expuesto antes.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse del naftol de la fórmula



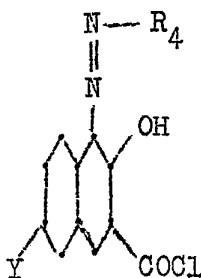
20.



en la que el núcleo

B puede llevar todavía otros substituyentes, como grupos de halógeno, de alquilo o de alcoxilo.

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



10.

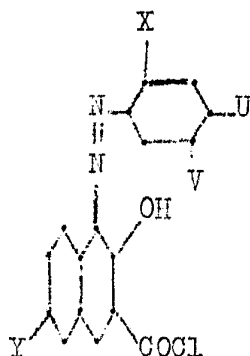
en la que

R<sub>4</sub> significa un radical bencénico e

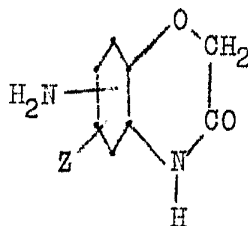
Y tiene el mismo significado que se ha indicado antes,

15. con una aminofenomorfolona-(3).

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

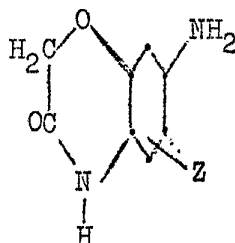


5. en la que
- X significa un átomo de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo, fenoxilo o nitro;
  - U significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro o trifluorometílico;
  - 10. V significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo trifluorometílico o carbonamídico;
  - e
  - Y tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado por emplearse una aminofenomorfolona-(3) de la fórmula



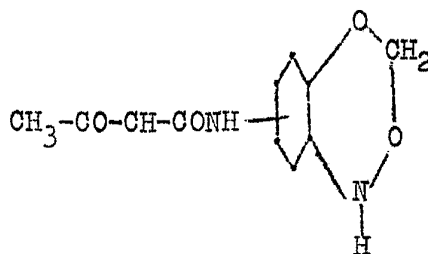


9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en concepto de componente diazoico, una arilendiamina.

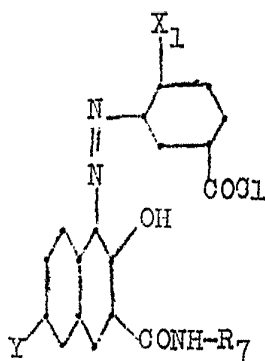
10. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 9 y 10, caracterizado por emplearse, en concepto de componente de copulación, un compuesto de la fórmula.





12. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por condensarse un cloruro carboxílico de colorante azoico de la fórmula

5.



en la que

$X_1$  significa un átomo halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo;

10.

$R_7$  significa un radical bencénico o fenomorfolónico-(3); e

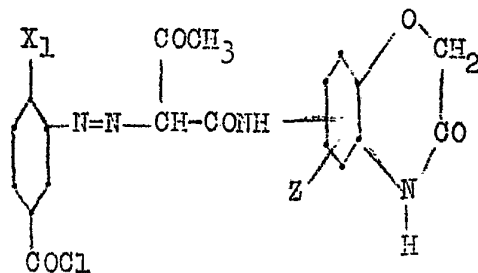
Y tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes,

15.

con un aminobenceno o una amino-fenomorfolona-(3), para lo cual los componentes deben elegirse de modo que en la molécula definitiva del colorante exista a lo menos un radical fenomorfolónico-(3).

20.

13. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por condensarse un cloruro carboxílico de colorante azoico de la fórmula



en la que

$X_1$  y  $Z$  tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, con un aminobenceno o una amino-fenomorfolona-(3).

14. Procedimiento para la preparación de pigmentos colorantes azoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 48 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Octubre de 1.968

p.a.