361108

CAS 6329/E/E

SECCION TECNICA
SECCION I. P. E.
CLASE INDUSTRIAL 29
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 DE COLORANTE MONOAZOICO", 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 de colorante monoazoico, de la fórmula

(1) $$R_1\text{-}N{=}N\text{-}R_2\text{-}CONHR_3$$

en la que

R_1 y R_3 significan radicales aromáticos;
significa un radical hidroxinaftalínico en el que los grupos azoico, hidroxílico y carbonamídico se hallan en posición 1,2,3 o el radical de un compuesto cetometilénico

POOR QUALITY

PROPIEDAD INDUSTRIAL

enolizable o enolizado;

y uno de los radicales

R_1 y R_3 representa un grupo de la fórmula $-CONHNHYR_4$, en el que

Y significa un grupo $-SO_2-$ o, preferentemente, un grupo -CO- y

R_4 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, arílico o heterocíclico, siempre que Y represente un grupo -CO-; y significa un radical alquílico, arílico o heterocíclico, siempre que Y represente un grupo $-SO_2-$,

si

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

$$R_1N=N-R_2-COHal$$

con una amina de la fórmula

$$R_3NH_2;$$

o bien

b) se copula el compuesto diazoico o un compuesto diazoamídico de una amina de la fórmula

$$R_1NH_2$$

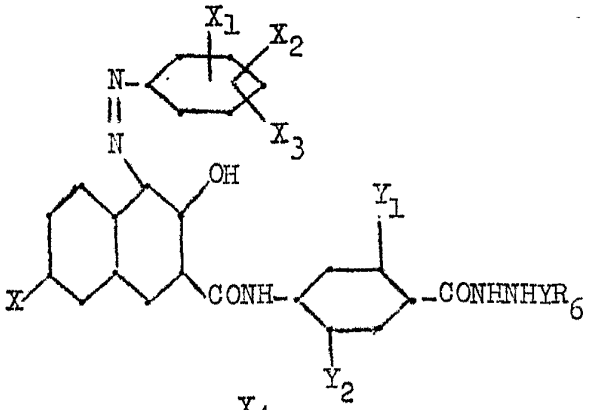
con un componente azoico de la fórmula

$$R_2CONH-R_3,$$

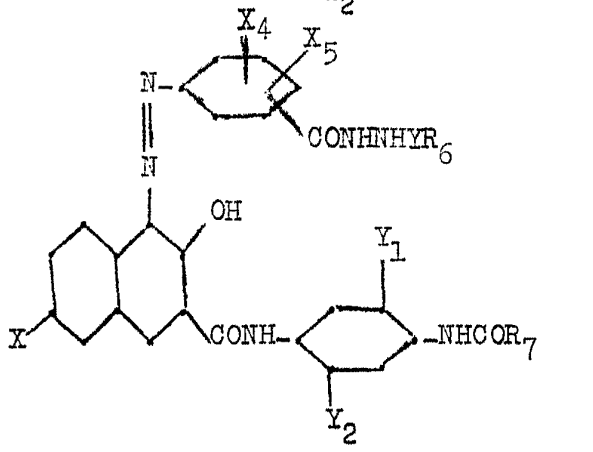
eligiendo para ellos los componentes de manera que uno de los radicales R_1 o R_3 presente un grupo de la fórmula $-CONHNYR_4$.

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

Particular interés tienen los colorantes de las fórmulas



(2)



o (2a)

,

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

en las que

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro o alcoxílico;

Y significa un grupo $-SO_2-$ o, preferentemente, un grupo -CO-;

X_1 y X_2 significan un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, fenoxilo, nitro, ciano, éster carboxílico, acilamino alifático o trifluorometilo;

X_3 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de la fórmula $-CONHR_5$, donde R_5 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquílico o un radical fenílico (eventualmente substituido, por ejemplo por átomos de halógeno o grupos de alquilo, trifluorometilo, alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo o alcanoilamino);

X_4 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, éster carboxílilico o fenoxilo;

X_5 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno;

Y_1 e Y_2 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo o nitro;

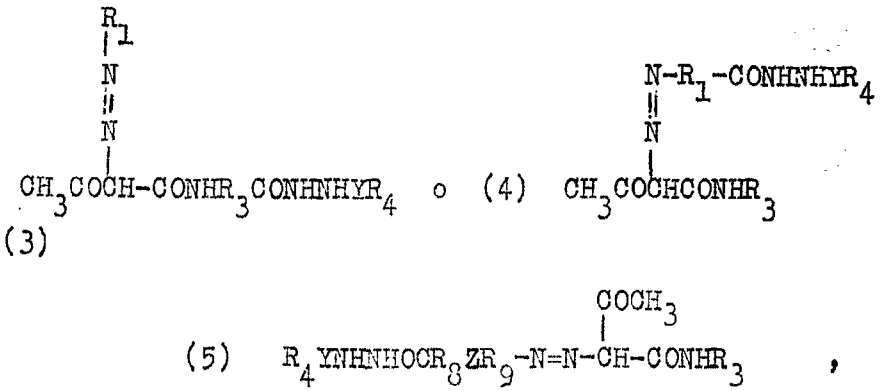
R_6 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o un radical fenílico (eventualmente substituído, por ejemplo por átomos de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, nitro, carboal-

OFICINA DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - MADRID

coxilo o acilamino alifático); y

R_7 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, arílico amínico, alquilamínico o arilamínico o un radical heterocíclico.

Asimismo tienen interés los colorantes, provistos de grupos cetometilénicos enolizables, que se derivan, por ejemplo, de una arilida acetoacética o de una pirazolona. A título de ejemplos cabe señalar:



(3) (4)

(5) $R_4YNHNHOCR_8ZR_9-N=N-\underset{\displaystyle COCH_3}{\underset{|}{CH}}-CONHR_3$,

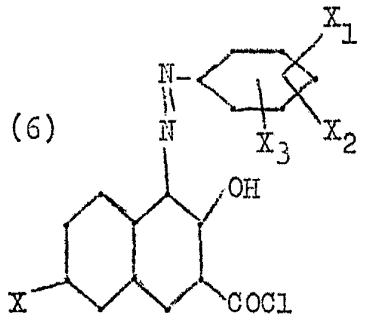
en las que

R_1, R_3, R_4 e Y tienen el significado que ya se ha expuesto;

R_8 y R_9 significan radicales bencénicos; y

Z significa un grupo carbonamídico.

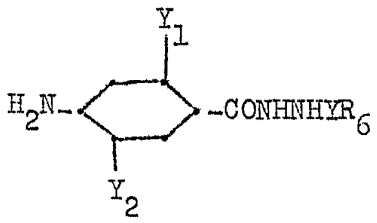
Se llega a los colorantes de la fórmula (2) cuando se copula un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula

(6) 

en la que

X, X_1, X_2 y X_3 tienen el significado que ya se ha expuesto,

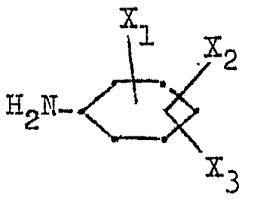
con una amina de la fórmula

(7) 

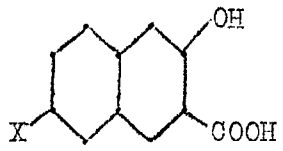
en la que

Y, Y_1, Y_2 y R_6 tienen el significado que ya se ha expuesto.

Los ácidos carboxílicos que forman la base de los haluros se obtienen por copulación del compuesto diazoico de un aminobenceno, de la fórmula

(8) 

con un ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula



Como ejemplos de aminobencenos de la fórmula (8) cabe señalar los siguientes:

2-, 3- o 4-cloroanilina

3,4-dicloroanilina

2,3-dicloroanilina

2,4-dicloroanilina

2,5-dicloroanilina

2,6-dicloroanilina

2,4,5-tricloroanilina

2,4,6-tricloroanilina

2-, 3- o 4-bromoanilina

2,4-dibromoanilina

2,5-dibromoanilina

2-metil-5-cloroanilina

2-metil-4-cloroanilina

2-metil-3-cloroanilina

2-cloro-5-trifluorometilanilina

2-, 3- o 4-nitroanilina

4-cloro-2-nitroanilina

LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

2-cloro-4-nitroanilina

4-metil-3-nitroanilina

2,4-dimetil-3-nitroanilina

2-metil-5-nitroanilina

2-metil-4-nitroanilina

2- y 4-metoxianilina

3-cloro-4-metoxianilina

2-metoxi-5-nitroanilina

2-metoxi-5-cloroanilina

2-metoxi-5-trifluorometilanilina

éter 2-amino-4-trifluorometil-4'-clorodifenílico

2-nitro-4-etoxianilina

éter 2-amino-4-cloro-difenílico

éter 2-amino-2',4-cloro-difenílico

éter 2-amino-2',4-dicloro-difenílico

éter 2-amino-4,4'-dicloro-difenílico

éster metílico de ácido 1-amino-2-carboxílico

éster metílico de ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico

éster metílico de ácido 2-amino-5-nitrobenzoico

trifluoruro 4-amino-3-nitrobenzoico

trifluoruro 2-amino-5-nitrobenzoico

éster metílico de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico

metilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-carboxílico

éter 2-amino-4-trifluorometil-difenílico

amida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico

LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

amida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico

amida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico

amida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico

2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico

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

2'-cloro-5'-carbometoxianilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico

3'-cloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico

2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico

3'-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico

3',5'-bis-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico

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

2',5'-dicloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-amino-benzoico

2',4'-dicloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-amino-benzoico

3'-trifluorometilanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico

3'-cloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico

3'-trifluorometilanilida de ácido 5-amino-4-metoxi-2-clorobenzoico

PROPIEDAD DE LA

2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico

3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico

3'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico

2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico

2',4',5'-tricloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico

anilida de ácido 4-carbometoxi-3-aminobenzoico

3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico

2',5'-dicloroanilida de ácido 4-carboetoxi-3-aminobenzoico

3',5'-bis-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico

2-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico

2',5'-dimetoxi-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico

2',5'-dimetil-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico

2',4'-diclorofenilamida de ácido 4-aminobenzoico

2'-cloro-6'-trifluorometilfenilamida de ácido 4-aminobenzoico

3'-trifluorometilfenilamida de ácido 4-amino-3-metilbenzoico

4'-clorofenilamida de ácido 4-amino-3-metilbenzoico

REGISTRO DE PATENTES

y

2'-diclorofenilamida de ácido 4-amino-3-nitrobenzoico.

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenidos se tratan con agentes capacitados para convertir los ácidos carboxílicos en sus haluros (por ejemplo, en cloruros o bromuros); así, particularmente, con haluros de fósforo (como el pentabromuro de fósforo o el pentacloruro o tricloruro de fósforo), oxihaluros de fósforo, y preferentemente, cloruro de tionilo.

El tratamiento con estos agentes halogenadores de los ácidos se efectúa de conveniencia en disolventes orgánicos indiferentes, como la dimetilformamida o los clorobencenos, por ejemplo mono- o di-clorobenceno, tolueno, xileno o nitrobenceno, en el caso de los cinco últimos con adición, eventualmente, de dimetilformamida. Para preparar los haluros de ácido carboxílico es por lo general conveniente secar de antemano los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o liberar los aceotrópicamente del agua por ebullición en un disolvente orgánico. Este secado aceótropo puede realizarse, si se quiere, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes halogenadores de ácido.

Los cloruros carboxílicos de colorante azoico obtenidos se condensan con monoaminas de la fórmula

REGISTRO - PATENTES

$H_2N-R_3CONHNYR_4$

y en particular con las de la fórmula (7)

A título de ejemplos cabe mencionar las aminas siguientes.

4-amino-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-4'-metoxi-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-3-metil-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-3-metil-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-3-metil-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-3-metil-4'-metil-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-3-metil-4'-carbometoxi-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-3-metil-4'-metoxi-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-2',5'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

N-4-aminobenzoil-N'-formilhidrazina

N-4-aminobenzoil-N'-acetilhidrazina

N-4-amino-3-metilbenzoil-N'-acetilhidrazina

4-amino-2-cloro-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

4-amino-3-nitro-2'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

3-amino-4,4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

3-amino-4-metil-N,N'-dibenzoilhidrazina

REGISTRO DE PATENTES

3-amino-4-metoxi-2',5'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

N-(4-aminobenzoil)-N'-nicotinil-hidrazina

N-(4-aminobenzoil)-N'-furcil-hidrazina

N-(4-aminobenzoil)-N'-tienoil-hidrazina

N-(4-aminobenzoil)-N'-p-toluensulfonil-hidrazina

y

N-(4-amino-3-metil-benzoil)-N'-bencensulfonil-hidrazina.

Estas aminas se obtienen por métodos conocidos; por ejemplo, mediante condensación de una nitrobenzoilhidrazina con un cloruro de ácido y reducción catalítica del compuesto nitro obtenido.

La condensación entre los haluros de ácido carboxílico del tipo mencionado al principio y las aminas se efectúa convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones, la condensación se desarrolla 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, el triclorobenceno, el nitrobenceno y similares. Para acelerar la reacción, se recomienda en general emplear un agente aceptor de ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se consiguen con muy rendimiento y

en estado puro. Es conveniente segregar antes de los ácidos carboxílicos los cloruros de ácido obtenidos. Pero en muchos casos puede sin perjuicio renunciarse a la segregación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.

Según la modalidad de realización b) del procedimiento de este invento, se llega a los nuevos colorantes si se copula una amina, y en particular un aminobenceno diazoado de la fórmula H_2N-R_1, con un componente azoïco de la fórmula R_2CONHR_3.

Como ejemplos cabe señalar las aminas siguientes:

3-amino-4-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

3-amino-4,4'-dicloro-N,N-dibenzoilhidrazina

3-amino-4-metil-N,N'-dibenzoilhidrazina

3-amino-4-metoxi-N,N'-dibenzoilhidrazina

3-amino-4,6,4',2'-tetracloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

3-amino-4-metil-2',5'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina

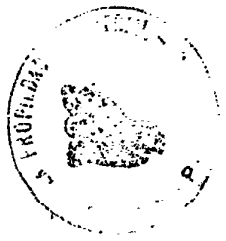
N-3-amino-4-clorobenzoil-N'-acetilhidrazina

N-3-amino-4-metilbenzoil-N'-acetilhidrazina

y

N-3-amino-4-metoxi-benzoil-N'-acetilhidrazina.

La copulación se desarrolla por adición gradual de la solución alcalinoacuosa del compuesto de copulación



a la solución ácida de la sal diazónica. Se la efectúa convenientemente con un pH de 4 a 6. El pH se ajusta con ventaja 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 dodecilbenceno o la sal sódica del ácido 1,1'-naftilmetansulfónico, productos de policondensación de óxidos de alquileno, como el producto de la acción del óxido de etileno sobre el para-tercioctilfenol, y ésteres alquílicos de sulforricinoleatos, por ejemplo el sulforricinoleato 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 solubles 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 alifáticos, como por ejemplo el tetracloruro de carbono o el tricloroetileno, y disolventes orgánicos miscibles con el agua, como acetona, metiletilcetona, metanol, etanol o isopropanol.

La copulación puede efectuarse también ventajosamente combinando de manera continua una solución ácida de la sal diazónica con una solución alcalina del componente de copulación, en una tobera mezcladora, lo que hace que se produzca una copulación inmediata de los componentes. La dispersión de colorante que se origina se extrae continuamente de la tobera mezcladora y el color ante se separa por filtración.

Las arildiazoamidas que han de emplearse según la modalidad b) de realización del procedimiento de este invento se obtienen de manera conocida, por copulación de una sal de arildiazonio con una amina primaria o, preferentemente, con una amina secundaria. Para este fin son aptas las más diversas aminas; por ejemplo:

aminas alifáticas, como

la metilamina,

la etilamina,

la etanolamina,

la propilamina,

la butilamina,

la hexilamina;

y en particular

la dimetilamina,

la dietilamina,

la dietanolamina,

la metiletanolamina,

la dipropilamina o
la dibutilamina,
el ácido aminoacético,
el ácido metilaminoacético,
el ácido butilaminoacético,
el ácido aminoetansulfónico,
el ácido metilaminoetansulfónico,
el ácido guaniletansulfónico y
el ácido beta-aminoetilsulfúrico;

aminas alicíclicas, como
la ciclohexilamina
la N-metilciclohexilamina y
la diciclohexilamina;

aminas aromáticas, como
el ácido 4-aminobenzoico,
el ácido sulfanílico,
el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico,
la (4-sulfofenil)-guanidina,
el ácido 4-N-metilaminobenzoico,
el ácido 4-etilaminobenzoico,
el ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico y
el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico;

aminas heterocíclicas, como
la piperidina,
la morfolina,
la pirrolidina,

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

el dihidroindol;

y por último también
la cianamida sódica o
la diciandiamida.

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

La copulación se efectúa de conveniencia en caliente, preferentemente a temperaturas entre 80 y 180º C y en medio ácido y por lo general se desarrolla con mucha

rapidez y de manera completa. Cuando se emplean disolventes neutros, es ventajosa la adición de un ácido, por ejemplo cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético. Gracias a su insolubilidad, los pigmentos resultantes pueden aislarse de la mezcla reaccional por filtración. Por lo tanto, en la mayoría de los casos resulta superfluo un tratamiento ulterior con disolventes orgánicos, a diferencia de lo que ocurre con los pigmentos que se obtienen por la vía de la copulación acuosa.

Los nuevos colorantes constituyen valiosos pigmentos que pueden emplearse para las más diversas aplicaciones de pigmentación; por ejemplo, en forma finamente finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o ésteres o éteres de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos, o poliésteres en la masa para hilar, lo mismo que para la preparación de barnices coloreados o formadores coloreados 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), goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Además, se pueden emplear ventajosamente para la fabricación de lápices de colores, preparados

LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

cosméticos o placas de laminación.

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.

Ejemplo 1

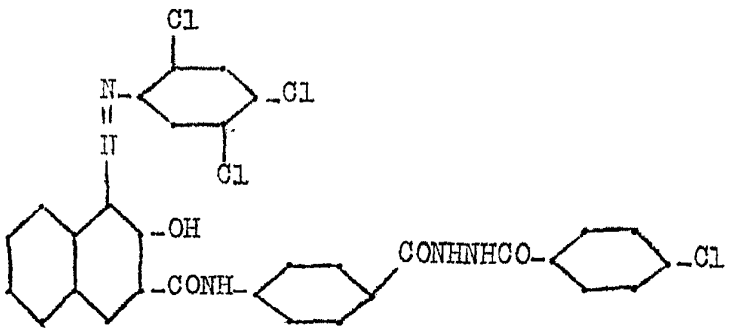
47,5 partes del colorante que se obtiene por copulación de 2,4,5-tricloroanilina (diazoada en ácido acético glacial, ácido clorhídrico y nitrito sódico) con ácido 2,3-hidroxinaftoico se calientan a temperatura de 135 a 145º C en mezcla con 650 partes de o-diclorobenceno, 20 partes de cloruro de tionilo y 2 partes de dimetilformamida, durante 2 horas y agitando, lo que hace que todo entre en disolución. Después del enfriamiento de la mezcla reacional, se aísla por filtración el cloruro monocarboxílico del colorante, uniformemente cristalino, y se le lava con 400 partes de benceno y luego con 200 partes de éter de petróleo. Después de secar en vacío a temperatura de 50 a 60º C, se obtienen 39 partes del cloruro de ácido colorante en forma de polvo cristalino rojo.

6,05 partes de este cloruro se agitan en 100 par-

REGISTRO - PATENTES

tes de o-diclorobenceno y se calienta la solución a temperatura de 80 a 85º C. Luego se agrega una solución caliente de 44 partes de 4-amino-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina en 10 partes de dimetilformamida y 550 partes de o-diclorobenceno y se calienta durante 12 horas a temperatura de 140 a 145º C. A continuación se separa por filtración en caliente el pigmento finamente cristalino, de difícil solubilidad, se le lava con o-diclorobenceno caliente hasta que el filtrado sale límpido y luego se le lava con metanol frío y por último con agua caliente. Después de secar en vacío a temperatura de 80 a 85º, se obtienen 7,9 partes de un polvo blando, que es prácticamente insoluble en los disolventes usuales y que tiñe las hojas de cloruro de polivinilo, así como los barnices, con matices anaranjados, de excelente solidez a la luz, a la migración y al sobrelaqueado.

El pigmento corresponde a la fórmula



En la tabla que sigue se describen otros pigmentos monoazoicos que se obtienen al copular, por el procedimiento que se ha descrito en el primer párrafo, 1 mol del compuesto diazoico de las aminas reseñadas en la columna I con 1 mol del ácido 2,3-hidroxinaftoico indicado en la columna II, transformar en cloruro de ácido el ácido carboxílico de colorante monoazoico obtenido, y condensar dicho cloruro de ácido con 1 mol de la amina mencionada en la columna III. En la columna IV se designa el matiz de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento resultante.

REGISTRO - PATENTES - INDUSTRIAL

	I	II	III	IV
1	2,5-dicloroanilina	ácido 2,3-oxinaftoico	4-amino-3-metil-N,N'-dibenzoilhidracina	anaranjado
2	"	"	4-amino-3-metil--2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidracina	anaranjado
3	"	"	4-amino-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidracina	rojo
4	"	"	4-amino-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
5	"	"	4-amino-3-metil-4'-cloro-N,N-dibenzoilhidrazina	anaranjado
6	"	"	4-amino-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
7	"	"	4-amino-2,4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
8	"	"	N-4-amino-3-metilbenzoil-N'--acetilhidrazina	anaranjado
9	"	"	N-4-amino-benzoil-N'-acetil-hidrazina	rojo
10	2-cloro-5-trifluorometilanilina	"	4-amino-3-metil--N,N'-dibenzoilhidrazina	anaranjado
11	"	"	4-amino-3-metil--4'-metoxi-N,N'-dibenzoilhidrazina	anaranjado
12	"	"	4-amino-3-metil--2,4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	anaranjado

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

	I	II	III	IV
13	2-cloro-5-trifluorometilanilina	ácido 2,3-oxinaftoico	4-amino-2,4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	anaranjado
14	"	"	4-amino-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo anaranjado
15	"	"	4-amino-N,N'-dibenzoilhidrazina	anaranjado
16	"	"	N-4-aminobenzoil-N'-acetilhidrazina	anaranjado
17	"	"	N-4-amino-3-metilbenzoil-N'-acetilhidrazina	anaranjado
18	2-nitro-4-trifluorometilanilina	"	3-amino-4,4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	anaranjado
19	éster metílico de ácido antranílico	"	4-amino-3-metil-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
20	2-metil-5-cloroanilina	"	4-amino-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo azulado
21	éster metílico de ácido 3-amino-4-cloroben zoico	"	4-amino-3-metil-4'-cloro-N,N-dibenzoilhidrazina	anaranjado
22	2,3,5-tricloroanilina	ácido 2,3-hidroxinaftoico	4-amino-2,4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
23	"	"	4-amino-3-metil-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	anaranjado

PROPIEDAD INDUSTRIAL • AGENTES

	I	II	III	IV
24	2,4,5-tricloroanilina	ácido 2,3-hidroxinaftoico	N-4-amino-benzoil-N'-acetil-hidrazina	anaranjado
25	2-fenoxi-5-trifluorometilanilina	"	4-amino-3-metil-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	anaranjado
26	2-nitro-4-metoxianilina	"	4-amino-3-metil-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoil hidrazina	rojo azulado
27	éster fenílico de ácido 3-amino-4-metil-benzoico	"	4-amino-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	idem
28	2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 3-amino-4-cloro-benzoico	"	4-amino-3-metil 4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	anaranjado
29	"	"	4-amino-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
30	"	"	4-amino-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
31	"	"	4-amino-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
32	"	"	4-amino-2,4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
33	"	"	N-4-aminobenzoil-N'-acetil-hidrazina	anaranjado

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

	I	II	III	IV
34	2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 3-amino-4-clorobenzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	N-4-amino-3-metilbenzoil-N'-acetilhidrazina	anaranjado
35	3'-trifluorometilanilida de ácido 3-amino-4-metil-benzoico	"	N-4-amino-2-clorobenzoil-N'-acetilhidrazina	rojo
36	"	"	4-amino-3-metil-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo azulado
37	"	"	N-4-amino-3-metilbenzoil-N'-acetilhidracina	rojo
38	"	"	4-amino-3-metil-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
39	2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 3-amino-4-metil-benzoico	"	4-amino-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
40	3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	4-amino-N,N'-dibenzoilhidracina	rojo azulado
41	2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico	"	"	"

5.

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

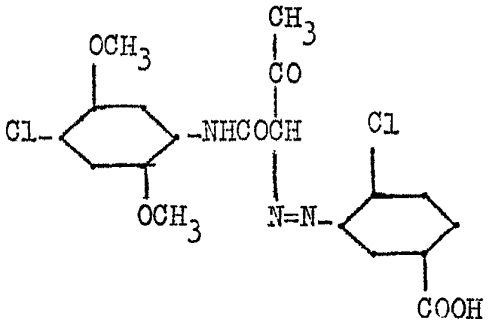
		I	II	III	IV
	42	2'-metoxi-5'--cloroanilida de ácido 4-metil-3-amino--benzoico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	4-amino-4'-metoxi-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
	43	3'-carbometoxianilida de ácido 4-cloro-3-amino--benzoico	"	4-amino-N,N'--dibenzoilhidrazina	anaranjado
	44	"	"	4-amino-3-metil-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	"
	45	"	"	N-4-aminobenzoil-N'-acetilhidracina	"
5.	46	2'-metil-3'--cloroanilida de ácido 4--cloro-3-amino-benzoico	"	"	anaranjado
	47	"	"	4-amino-2,4'--dicloro-N,N'--dibenzoildrazina	rojo
	48	"	"	4-amino-2',4'-dicloro-N,N'--dibenzoilhidrazina	rojo
	49	"	"	N-4-amino-3--metilbenzoil--N'-acetilhidracina	anaranjado
10.	50	2,5-dicloroanilina	ácido 6-bromo--2-hidroxi-3--naftoico	4-amino-2',4'--dicloro-N,N'--dibenzoilhidrazina	rojo

	I	II	III	IV
51	2,5-dicloroanilina	ácido 6-bromo-2-hidroxi-3-naftoico	4-amino-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
52	"	"	4-amino-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	rojo
53	"	"	N-4-aminobenzoil-N'-acetilhidracina	burdeos
54	"	ácido 6-metoxi-2-hidroxi-3-naftoico	4-amino-2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoilhidracina	"
55	"	ácido 2,3-hidroxinaftoico	N-(4-amino-3-metil-benzoil)-N'-nicotinil-hidracina	rojo
56	"	"	N-(4-amino-3-metil-benzoil)-N-tienoil-hidracina	rojo
57	2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 3-amino-4-cloro-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	N-4-aminobenaoil-N'-4'-metilbencensulfonil-hidracina	rojo
58	"	"	N-4-amino-3-metil-benzoil-N'-4'-metilbencensulfonil-hidracina	rojo
59	2-4-5-tricloroanilida	ácido 6-nitro-2-hidroxi-3-naftoico	4-amino-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidracina	rojo

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

Ejemplo 2

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

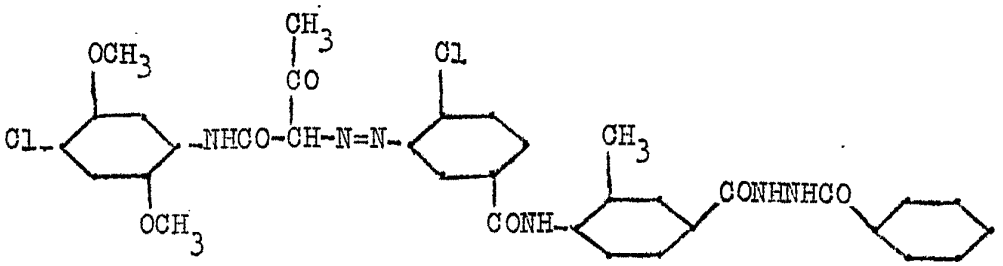


y se calienta la dilución a temperatura de 75 a 90º. A esta temperatura se hacen afluir en el curso de 5 minutos 2,85 partes de cloruro de tionilo y se agita durante 2 horas todavía a temperatura de 120 a 130º. El final de la reacción se reconoce en que cesa el desprendimiento de ácido clorhídrico y en que una muestra examinada con el microscopio presenta agujas uniformemente amarillas. Se deja enfriar hasta 30º. Se separa por succión y se lava con 200 partes de benceno y luego con 150 partes de éter de petróleo. Después de secar en vacío a temperatura de 50 a 60º, se obtienen 7,1 partes del cloruro de ácido colorante, en forma de polvo cristalino

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

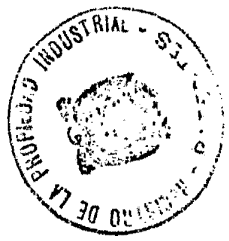
amarillo.

4,8 partes del cloruro de ácido obtenido antes se agitan en 100 partes de o-diclorobenceno con 0,2 partes de cloruro de tionilo y se calienta a temperatura de 80 a 85º. Luego se añade una solución caliente de 2,8 partes de 4-amino-3-metil-N,N'-dibenzoilhidracina en 350 partes de o-diclorobenceno y seguidamente se calienta a temperatura de 140 a 145º durante 12 horas. Se separa por succión en caliente el pigmento formado, se le lava con o-diclorobenceno caliente hasta que el filtrado sale incoloro, se expulsa luego el diclorobenceno con metanol frío y por último se lava a fondo con agua caliente. Después de secar a temperatura de 60 a 90º, se obtienen 6,6 partes de un polvo blando, que es prácticamente insoluble en los disolventes usuales y que, introducido por laminación en el cloruro de polivinilo, da tonos amarillos vividos, de buena solidez a la migración y a la luz. El pigmento corresponde a la fórmula



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

En la tabla que sigue se exponen otros pigmentos monoazoicos que se obtienen si se copula, por el procedimiento que se ha descrito en el primer párrafo, 1 mol del compuesto diazoico del ácido aminocarboxílico indicado en la columna I con 1 mol del compuesto acetoacetílico de la amina indicada en la columna II, se transforma el ácido carboxílico de colorante monoazoico obtenido en el cloruro de ácido, y se condensa éste con 1 mol de la amina indicada en la columna III. En la columna IV se designa el matiz de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento resultante.



	I	II	III	IV
60	ácido 3-amino--4-cloroben-zoico	2,5-dimetoxi-4--cloroanilina	4-amino-2,4'-di-cloro-N,N'-di-benzoilhidrazina	amarillo ver-doso
61	"	"	4-amino-4'-clo-ro-N,N'-diben-zoilhidrazina	amarillo ro-jizo
62	"	"	4-amino-3-metil--2',4'-dicloro-N,N'-dibenzoil-hidracina	amarillo
63	"	"	4-amino-3-metil-N,N'-dibenzoil-hidracina	amarillo
64	"	2-metoxianilina	"	amarillo
65	"	"	4-amino-2',4-di cloro-N,N'-diben zoilhidracina	amarillo ver-doso
66	"	"	4-amino-N,N'-di-benzoilhidracina	"
67	"	"	N-4-aminobenzoil-N'-acetilhidraci-na	"
68	"	2,5-dimetoxi-4--bromoanilina	4-amino-2',4'-di-cloro-N,N'-diben-zoilhidracina	amarillo
69	"	"	4-amino-3-metil-N,N'-dibenzoilhi-dracina	"
70	"	alfa-naftilami-na	4-amino-3-metil-2',4'-dicloro-N,N'--dibenzoilhidraci-na	amarillo
71	"	"	4-amino-N,N'-diben zoilhidracina	"

LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

	I	II	III	IV
72	ácido 3-amino--4,6-dicloro--benzoico	2,5-dimetoxi-4--cloroanilina	4-amino-2',4'-dicloro-N,N'--dibenzoilhidracina	amarillo
73	ácido 3-amino-4-metilbenzoico	"	4-amino-4'-cloro-N,N'-dibenzoilhidracina	amarillo

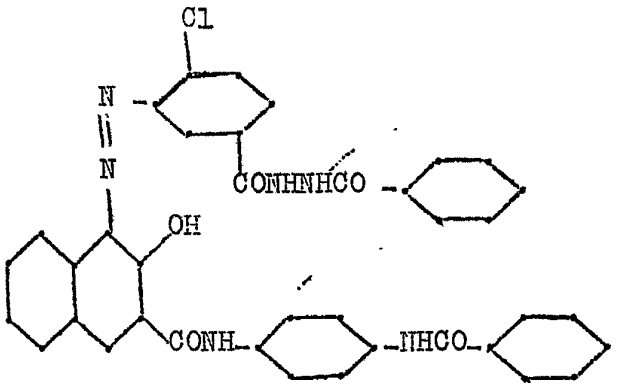
Ejemplo 3

Se diazoan 3,65 partes de 3-amino-4-cloro-N,N'-dibenzoilhidracina de la manera ordinaria, con ácido acético glacial y ácido clorhídrico acuoso, hielo y nitrito sódico.

Por otra parte, se disuelven en frío 4,8 partes de 4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-1-benzoilaminobenceno en una mezcla de 120 partes de etanol, 150 partes de agua y 5 partes de lejía de sosa cáustica al 30 %. Se añade a la solución 1 parte del producto de condensación a base de 8 moles de óxido de etileno y 1 mol de p-terc-ioctilfenol y a continuación se precipita el nafteno con ácido acético al 30 %, agitando bien y con un pH de

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

6,0 a 6,5. Se copula por adición de la solución diazoica descrita antes, mientras se mantiene por adición de solución de sosa un pH de 6 a 6,5 y una temperatura de 20 a 30º. Al final de la copulación se prosigue agitando durante una hora a la misma temperatura, se ajusta a acidez congo, por adición de ácido clorhídrico, la suspensión de pigmento resultante y se filtra. Se lava con agua caliente hasta que ya no se percibe en el filtrado ningún ión de cloro y, después de secar en vacío a temperatura de 80 a 90º, se obtienen 7,0 partes del colorante pigmentario rojo de la fórmula



Este colorante es difícilmente soluble hasta insoluble en los disolventes usuales y tiñe las hojas de cloruro de polivinilo y los barnices con tonos anaranjados, de buena solidez a la migración, al sobrelaqueado y a la luz.

En la tabla que sigue se reseñan otros pigmentos monoazoicos que se obtienen si, por el procedimiento des-

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - SANTES - PATENTES

crito en este Ejemplo 3, se copula 1 mol del compuesto diazoico (o 2 moles para los compuestos bis-acetoacetílicos) de las aminas indicadas en la columna I con 1 mol de los componentes de copulación de las arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico o de acetoacetilo indicadas en la columna II. En la columna III se designa matiz de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento resultante.

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES

	I	II	III
74	3-amino-4-cloro-N,N'-dibenzoilhidrazina	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-1-para-clorobenzoilamino-benceno	rojo
75	"	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-2,5-dimetil-1-benzoilaminobenceno	rojo
76	"	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-2-metoxi-5-cloro-1-p-clorobenzoilaminobenceno	rojo
77	"	2',4'-dimetoxi-5'-cloroanilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo
78	"	2'-metoxi-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo
79	"	anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	rojo
80	3-amino-4-metil-N,N'-dibenzoilhidrazina	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-2,5-dimetil-1-benzoilaminobenceno	rojo azulado
81	"	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-1-benzoilaminobenceno	"
82	"	2',4'-dimetoxi-5'-cloroanilida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	"
83	N-(3-amino-4-metilbenzoil)-N'-acetilhidracina	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-1-benzoilaminobenceno	"
84	"	5-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-bencimidazolona	"

REGISTRO DE LA PROPIEDAD - PATENTES

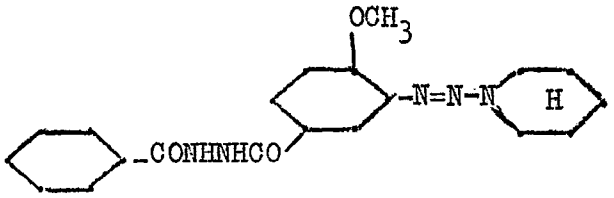
	I	II	III
85	3-amino-4-metoxi--N,N'-dibenzoilhidrazina	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-2-metoxi-5-cloro-1--benzoilaminobenceno	rojo azulado
86	"	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-2,5-dimetil-1-benzoilaminobenceno	"
87	N-(3-amino-4-metoxibenzoil)-N'--acetilhidrazina	"	"
88	"	1-naftilamida de ácido 2-hidroxi-3-naftoico	"
89	"	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-2-metoxi-5-cloro-difenilurea	"
90	4-amino-3-metil--2',4'-dicloro--N,N'-dibenzoilhidrazina	2,5-dimetoxi-4-cloro-1-acetoacetilanilina	amarillo
91	N-(4-amino-3-metil benzoil)-N'-acetil hidracina	1,4-bis-acetoacetilamino--2-cloro-5-metoxibenceno	"
92	N-(4-amino-3-metoxibenzoil)-N'-formilhidracina	4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-1-benzoilaminobenceno	rojo azulado

5.

PATENTES INDUSTRIAL

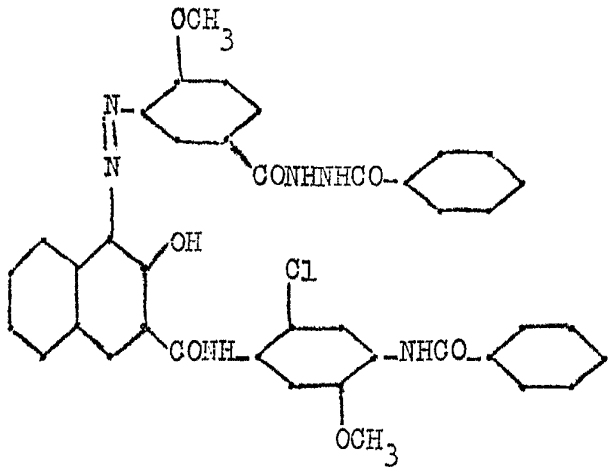
Ejemplo 4

Se suspenden en 250 partes de o-diclorobenceno 3,6 partes del compuesto diazoamínico de la fórmula



(preparado por copulación de 3-amino-4-metoxi-N,N'-dibenzoilhidracina, diazoada, con piperidina en medio alcalino), y 3,6 partes de 4-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-5- cloro-2-metoxi-1-benzoilaminobenceno, se calienta la suspensión a temperatura de 70 a 75º y se la trata con 20 partes de ácido acético glacial. A continuación se prosigue agitando por dos horas a temperatura de 120 a 130º, con lo cual se produce el desdoblamiento del compuesto diazoamínico y la copulación que forma el pigmento. Se separa por filtración en caliente el pigmento rojo, se lava éste con o-diclorobenceno caliente, con metanol frío y con agua caliente y, después de secar en vacío a 80º, se obtiene con buen rendimiento un colorante monoazoico rojoazulado, de la fórmula

LA PROPIEDAD INDUSTRIAL - REGISTRO



Este pigmento es difícilmente soluble hasta insoluble en los disolventes usuales y tiñe el cloruro de polivinilo con matices rojos sólidos a la luz, al sobrelaqueado y a la migración.

Ejemplo 5

Se mezclan entre sí por agitación 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1 y se lamina la mezcla en vaivén, a 140º C y durante 7 minutos, en una calandria de dos rodillos. Se obtiene una hoja pura, de color anaranjado, con muy buena solidez a la luz y a la migración.

= . =

REGISTRO INDUSTRIAL - CERTIFICADO

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas nº 17111/67 del 6 de Diciembre de 1.967, y nº 14258/68 del 24 de Septiembre de 1.968.

1. Procedimiento para la preparación de pigmentos de colorante monoazoico, de la fórmula

$$R_1\text{-}N{=}N\text{-}R_2\text{-}CONHR_3 \quad ,$$

en la que

R_1 y R_3 significan radicales aromáticos;

R_2 significa un radical hidroxinaftalínico en el que los grupos azoico, hidroxílico y carbonamídico se hallan en posición 1,2,3 o el radical de un compuesto cetometilénico enolizado o enolizable;

y uno de los radicales

R_1 y R_3 representa un grupo de la fórmula $-CONHNHYR_4$, en el que

Y significa un grupo $-SO_2-$ o, preferentemente, un grupo $-CO-$ y

R_4 significa un átomo de hidrógeno o un radical

alquílico, arílico o heterocíclico, siempre que Y represente un grupo -CO-; y significa un radical alquílico, arílico o heterocíclico, siempre que Y represente un grupo $-SO_2-$,

caracterizado por

a) condensarse un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

$$R_1-N=N-R_2-COHal$$

con una amina de la fórmula

$$R_3NH_2;$$

o bien

b) copularse el compuesto diazoico o un compuesto diazoamídico de una amina de la fórmula

$$R_1NH_2$$

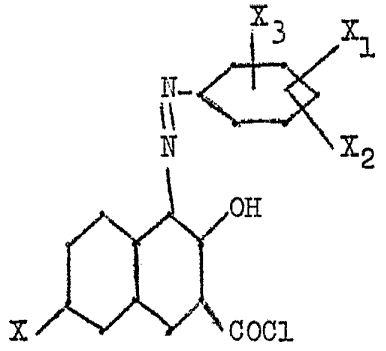
con un componente azoico de la fórmula

$$R_2CONH-R_3 \quad ,$$

eligiendo para ello los componentes de manera que uno de los radicales R_1 ó R_3 represente un grupo de la fórmula $-CONHNHYR_4$.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

INDUSTRIAL - CELMETRO - PATENTES



en la que

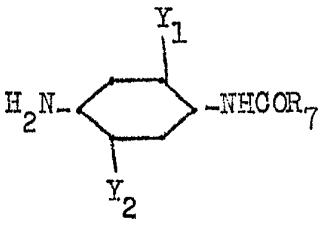
X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro o alcoxílico;

X_1 y X_2 significan un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, fenoxilo, nitro, ciano, éster carboxílico, acilamino alifático o trifluorometilo; y

X_3 significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de la fórmula $-CONHR_5$, donde R_5 representa un átomo de hidrógeno, un radical alquílico o un radical (eventualmente substituido, por ejemplo por átomos de halógeno o grupos de alquilo, trifluorometilo, alcoxilo, nitro, ciano, carboalcoxilo o alcanoilamino) fenílico.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por condensarse con una amina de la fórmula

PROPIEDAD INDUSTRIAL - PATENTES



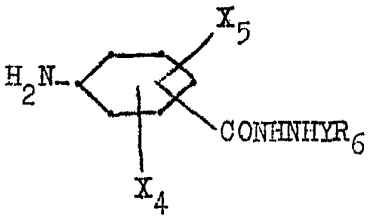
en la que

Y_1 e Y_2 significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo o nitro;

mientras que

R_7 significa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo, arilo, amino, alquilamino o acilamino o un radical heterocíclico.

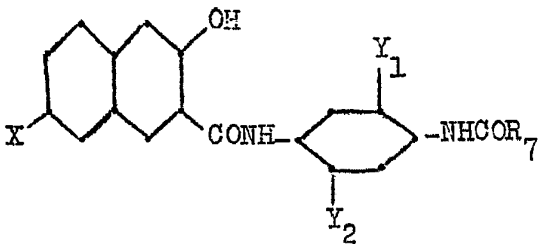
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componente diazoico, una amina de la fórmula



en la que

X_4, X_5, Y y R_6 tienen el significado ya expuesto.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado por emplearse, en calidad de componente azoico, un naftol de la fórmula



en la que

X, Y_1, Y_2 y R_7 tienen el significado ya expuesto.

6. Procedimiento para la preparación de pigmentos de colorante monoazoico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 44 páginas foliadas y escritas a máquina por una de sus caras.

Madrid, a 5 Diciembre 1968

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ