

Case 3-2911+

372.365

SACCO TECNICO
CLASIFICACION C
CLASE C-09
SUBCLASE 0

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

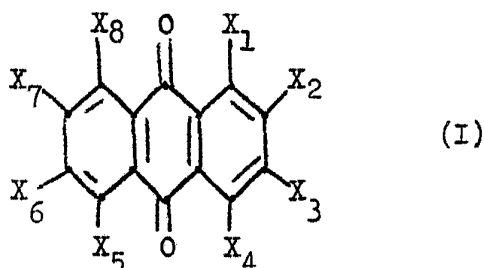
La presente invención se refiere a nuevos pigmentos de antraquinona, un procedimiento para su preparación y la utilización de los nuevos compuestos para pigmentar material orgánico de alto peso molecular.

5. Se conoce que las amido-antraquinonas de ácido l-salicílico son apropiadas como pigmentos. Así se conocen pigmentos de esta serie, en los que el radical de ácido salicílico está substituido por cloro. Estos pigmentos son en su mayoría muy sólidos a la luz, y por el contrario
10. las propiedades de solidez usuales, en especial la solidez

a la migración y al sobrelaqueado no son buenas, de forma que su utilización está fuertemente restringido en lacas y materias sintéticas.

5. Por ello no era previsible, que los pigmentos según la invención fueran no solo sólidos a la luz, sino también en alto grado de solidez a la migración y al sobrelaqueado así como solidez a los disolventes y también en especial solidez a la intemperie aún en lacas que contienen polvo de aluminio. Se trata de compuestos de la fórmula I

10.

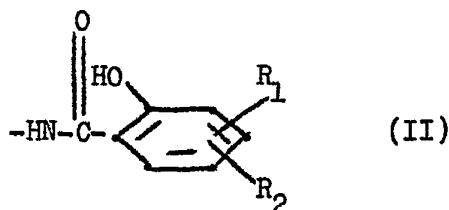


15. en la que

por lo menos 2 de los símbolos X₁, X₄, X₅ y X₈ significan un grupo acilamino, donde por lo menos 2 muestran un grupo de amida de ácido salicílico de la fórmula

II

20.



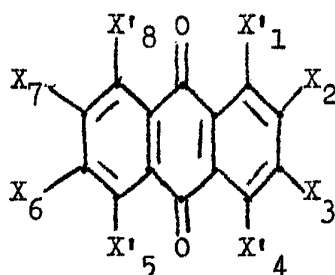
en la que

5. R_1 significa hidrógeno, cloro o bromo, el grupo metílico, hidroxílico, metoxi, ciano o fenílico o un grupo alquilsulfónico con 1 - 4 átomos de carbono y R_2 significa hidrógeno, cloro, bromo o el grupo metílico,

10. y en donde los símbolos $X_1 - X_8$ a lo sumo 4 significan cloro o bromo, a lo sumo 2 el grupo metílico, ciano, metoxi o etoxi y usualmente significan hidrógeno.

Estos pigmentos se preparan según la invención al condensar diaminoantraquinonas de la fórmula III

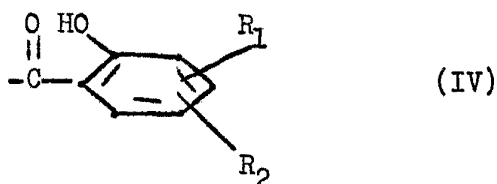
15.



(III)

20. en donde por lo menos 2 de los símbolos X' situados en posición alfa significan un grupo NH_2 , de los símbolos restantes $X'_1, X'_2, X'_3, X'_4, X'_5, X'_6, X'_7$ y X'_8 significan a lo sumo 4, cloro o bromo, a lo sumo 2, el grupo metílico,

- ciano, metoxi o etoxi, de los símbolos X' situados en posición alfa, significan a lo sumo 2, un grupo acilamino y los símbolos X y X' restantes significan hidrógeno, con un compuesto introductor del grupo salicílico de la
5. fórmula IV



10. en la que
los radicales R_1 y R_2 muestran las significaciones indicadas en la reivindicación 1.
15. Como compuestos que ceden los radicales salicílicos de la fórmula III pueden entrar en consideración los ácidos salicílicos correspondientes o bien haluros de ácido salicílico. Convenientemente, la condensación se efectúa en un disolvente orgánico inerte, de alto punto de ebullición, como clorobenceno, nitrobenceno, o-diclorobenceno o triclorobenceno, en presencia o ausencia de agentes de condensación, eventualmente mediante calentamiento con
20. agentes ligadores de ácido, como piridina, quinolina o acetato sódico.

Además, en casos particulares, según las condi-

ciones de condensación se pueden presentar en uno y mismo producto, modificaciones de cristales diferentes.

- Como productos de partida para la preparación de los pigmentos según la invención pueden entrar en consideración por ejemplo las aminoantraquinonas siguientes:
5. 1,4-diamino-antraquinona,
1,5-diamino-antraquinona,
1,4,5,8-tetraamino-antraquinona,
2,3-dicloro-1,4-diamino-antraquinona,
 10. 4,8-dicloro-1,5-diamino-antraquinona,
2,3-dibromo-1,4-diamino-antraquinona,
2,6-dibromo-1,5-diamino-antraquinona,
2-bromo-1,4-diamino-antraquinona,
2,4,6,8-tetrabromo-1,5-diamino-antraquinona,
 15. 2,4,5,7-tetracloro-1,8-diamino-antraquinona,
2-metil-1,4-diamino-antraquinona,
2-metil-1,5-diamino-antraquinona,
2-metil-1,8-diamino-antraquinona,
2,6-dimetil-1,5-diamino-antraquinona,
 20. 2,7-dimetil-1,8-diamino antraquinona,
2-metoxi-1,4-diamino-antraquinona,
1,5-dimetoxi-4,8-diamino-antraquinona,
1,8-dimetoxi-4,5-diamino-antraquinona,
2-etoxi-1,4-diamino-antraquinona,
 25. 2,3-dician-1,4-diamino-antraquinona

Son ventajosas la 1,4- o 1,5-diamino-antraquinona no substituida ulteriormente así como también la 1,4,5,8-tetraamino-antraquinona.

- Los grupos de amida de ácido salicílico en
5. los pigmentos según la invención muestran de preferencia substituyentes cloro, bromo, metilo o metoxi.

- Los pigmentos según la invención, poseen en general una buena textura y a menudo pueden utilizarse en forma de sus productos brutos. En caso necesario o deseado,
10. los productos brutos se pueden transformar mediante molienda o machacado en una forma finamente dispersa. Además se utiliza convenientemente agentes auxiliares de molienda, como sales inorgánicas y/u orgánicas, en presencia o ausencia de disolventes orgánicos. También puede alcanzarse a
 15. menudo una mejora de las propiedades mediante calentamiento de los pigmentos brutos en disolventes orgánicos calientes. Tras la molienda se elimina los agentes auxiliares como es usual; las sales inorgánicas solubles por ejemplo mediante agua y agentes auxiliares orgánicos volátiles con
 20. vapor de agua por ejemplo mediante destilación por vapor de agua. A menudo también es necesaria una precipitación de ácido sulfúrico para obtener un pigmento finamente disperso de color intenso.

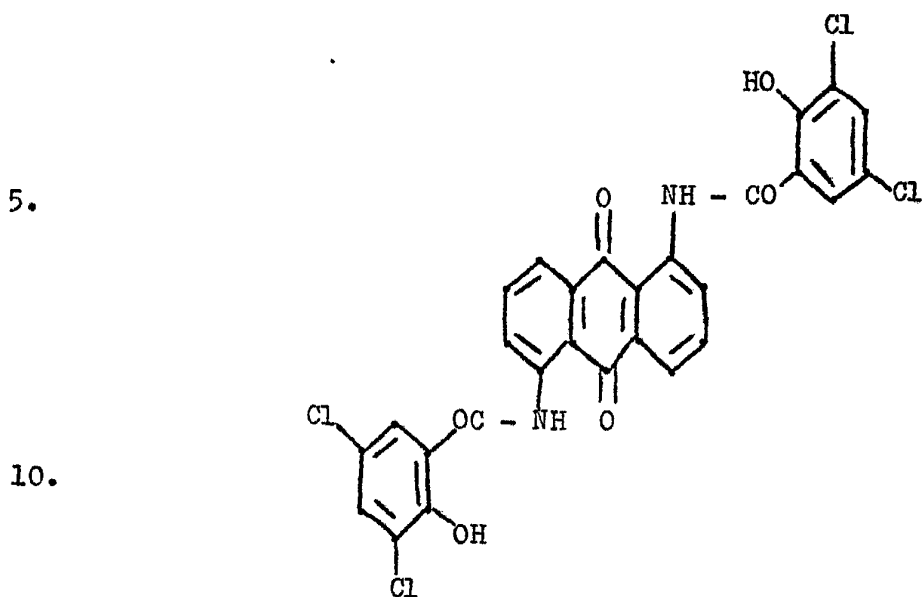
- Mediante tratamiento de un pigmento bruto cristalizado con disolventes orgánicos, se pueden originar
25. otras modificaciones de cristal mediante precipitación

con ácido sulfúrico así como mediante molienda con sal.

- Los pigmentos según la invención son apropiados para pigmentar material orgánico de alto peso molecular y muestran las buenas propiedades ya citadas. Se utilizan
5. en la impresión de cartón y de hojalata, en tintas de imprenta para la industria gráfica, en colores para pintura a base de aceite, como en colores al aceite de linaza, o en acuosos, como en colores de dispersión, o en lacas de tipo diferente, como en nitrolacas o barnices al fuego,
10. en el último caso por ejemplo los a base de resinas alquídicas. Además se pueden utilizar para la tinción de hilatura de viscosa o de acetato de celulosa, para pigmentar materias sintéticas como también fibras, como polietileno, polipropileno, poliuretano, poliestireno, poliéster, poliacrilonitrilo, poliamida y cloruro polivinílico, este último puede contener asimismo plastificantes, para pigmentar
15. ésteres de celulosa, resinas endurecibles o para pigmentar caucho, así como para la tinción de masas de papel o para recubrir bandas, por ejemplo de papel laminado.

20. Los ejemplos siguientes aclaran la invención, sin limitarla en ninguna forma. Todas las temperaturas se indican en grados Celsius.

EJEMPLO 1



15. 39,74 gramos de ácido 2-hidroxi-3,5-dicloro-1-benzoico se suspenden en 400 cc de nitrobenzono seco y tras adición de 0,5 cc de dimetilformamida se trata con 24 gramos de cloruro de tionilo. La suspensión se calienta luego durante 30 minutos a 100° y se agita todavía durante 1 hora a esta temperatura. En la solución originada se
20. hace pasar luego durante 15 minutos una corriente de nitrógeno seco. Después se deja afluir una suspensión de 19,45 gramos de 1,5-diamino-antraquinona en 100 cc de nitrobenzono seco, se agita todavía durante 30 minutos a 100-105° y luego se calienta durante 3 horas a 160-165°. Tras el
25. enfriado a 110°, se filtra el producto amarillo de la fór-

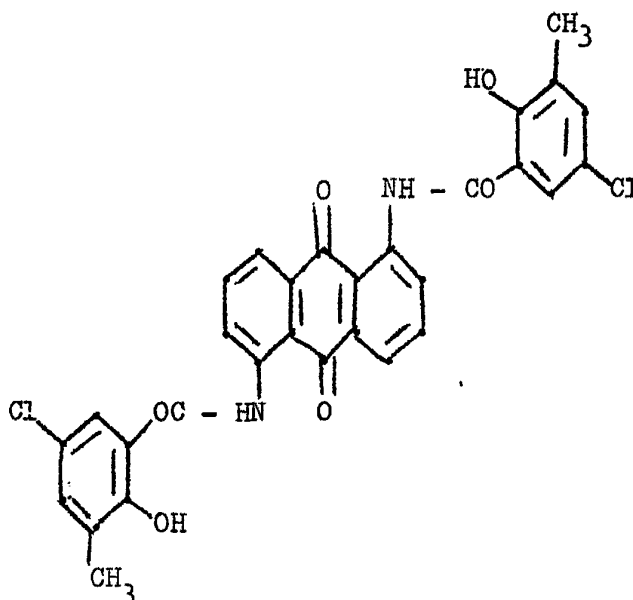
mula arriba indicada, se lava con nitrobenzeno calentado a 110°, luego con alcohol y se seca en vacío a 100°. Se obtiene así 46 gramos de un producto amarillo, que tras molienda con sal da un pigmento amarillo de color intenso, de muy buena solidez a la luz, a la intemperie, al sobrelaqueado y a la migración.

EJEMPLO 2

10.

15.

20.



En una suspensión calentada a 105-110° de 9,52 gramos de 1,5-diamino-antraquinona y 19,1 gramos de ácido 2-hidroxi-3-metil-5-cloro-1-benzoico en 250 cc de nitrobenzeno se adiciona a gotas bajo buena agitación en 1 hora,

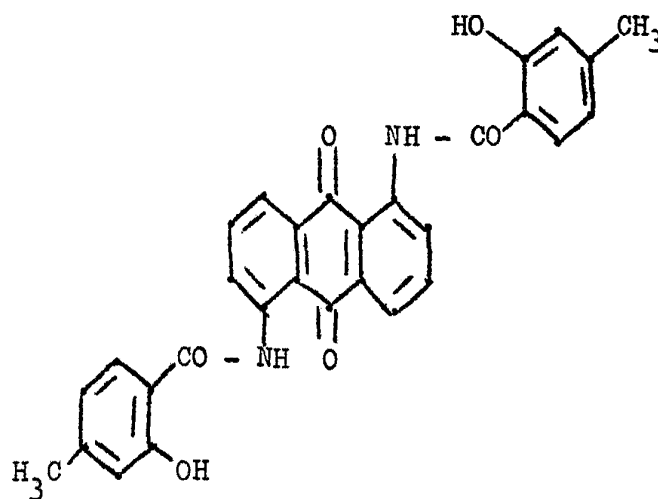
- una solución de 11,86 gramos de cloruro de tionilo en 25 cc de nitrobencono. La suspensión amarilla se agita todavía durante 30 minutos a 105-110° y luego se calienta durante 2½ horas a 145-150°. Tras el enfriado a 100° se filtra el producto amarillo cristalino, se lava con nitrobencono y alcohol y se seca a 90-100° en vacío.
- 5.

- Así se obtienen 20,2 gramos de un pigmento amarillo de color intenso de la fórmula arriba indicada, que es de muy buena solidez a la luz, al sobrelaqueado y a la migración.
- 10.

EJEMPLO 3

15.

20.



- 9,52 gramos de 1,5-diamino-antraquinona, 14,6 gramos de ácido 2-hidroxi-4-metil-1-benzoico y 220 cc de 1,2,4-triclorobenceno se calientan bajo agitación a 105-110°. En la suspensión originada se introduce luego a gotas en 1
5. hora, 11,86 gramos de cloruro de tionilo, disueltos en 25 cc de 1,2,4-triclorobenceno. Se agita luego a 106-110° hasta finalizar la generación de ácido clorhídrico (unos 45 minutos) y luego se calienta todavía durante 3 horas a 145-150°. Tras el enfriado a 110° se filtra el producto de la
10. fórmula arriba indicada precipitado en agujas alargadas, rojo anaranjadas, se lava con 1,2,4-triclorobenceno y alcohol y se seca en vacío a 90-100°.

- Así se obtienen 18 gramos de un pigmento amarillo rojizo que es de muy buena solidez al sobrelaqueado, a la
15. migración y a la luz.

- Si se substituye los 14,6 gramos de ácido 2-hidroxi-4-metil-1-benzoico por dosis equimolares de uno de los ácidos 2-hidroxi-1-benzoicos relacionados en la siguiente Tabla I, se obtienen en por lo demas igual forma
20. de trabajo, pigmentos con propiedades igualmente buenas.

TABLA 1

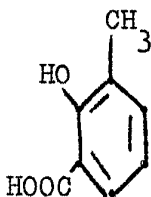
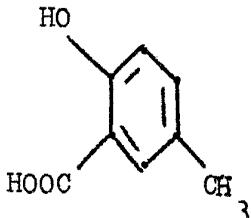
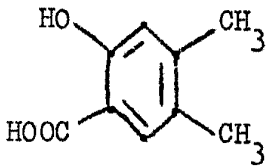
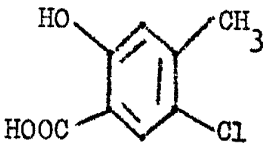
Número	ácido 2-hidroxi-1-benzoico	Tono de color en la impresión de papel
5.	4 	amarillo rojizo
10.	5 	amarillo
15.	6 	amarillo rojizo
20.	7 	id.

Tabla 1 (continuación)

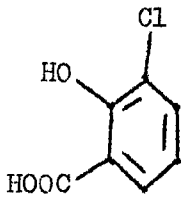
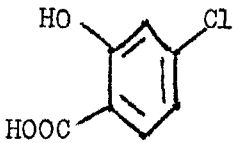
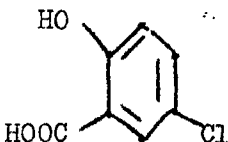
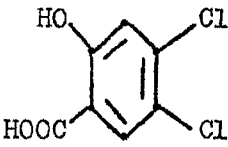
Número	Ácido 2-hidroxi-1-benceno	Tono de color en la impresión de papel
5. 8	 <p>Chemical structure of 2-chloro-3-hydroxybenzoic acid: A benzene ring with a hydroxyl group (HO) at position 3, a chlorine atom (Cl) at position 2, and a carboxyl group (HOOC) at position 1.</p>	amarillo rojizo
10. 9	 <p>Chemical structure of 2-chloro-4-hydroxybenzoic acid: A benzene ring with a hydroxyl group (HO) at position 4, a chlorine atom (Cl) at position 2, and a carboxyl group (HOOC) at position 1.</p>	id.
15. 10.	 <p>Chemical structure of 2-chloro-5-hydroxybenzoic acid: A benzene ring with a hydroxyl group (HO) at position 5, a chlorine atom (Cl) at position 2, and a carboxyl group (HOOC) at position 1.</p>	id.
20. 11	 <p>Chemical structure of 2,4-dichloro-3-hydroxybenzoic acid: A benzene ring with a hydroxyl group (HO) at position 3, chlorine atoms (Cl) at positions 2 and 4, and a carboxyl group (HOOC) at position 1.</p>	id.

Tabla 1 (continuación)

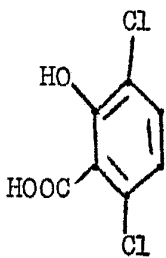
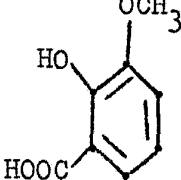
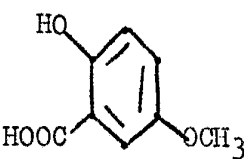
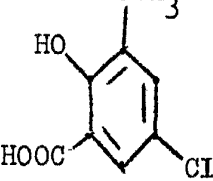
Número	ácido 2-hidroxi-1-benceno	Tono de color en la impresión de papel
5.	12  <chem>O=C(O)c1c(O)c(Cl)c(Cl)c1O</chem>	amarillo rojizo
10.	13  <chem>O=C(O)c1c(O)c(OC)cc1O</chem>	id.
15.	14  <chem>O=C(O)c1ccc(OC)c(O)c1O</chem>	id.
20.	15  <chem>O=C(O)c1c(O)c(OC)c(Cl)c1O</chem>	id.

Tabla 1 (continuación)

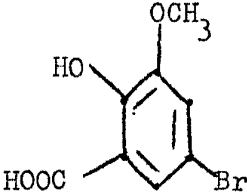
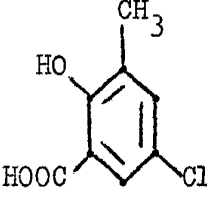
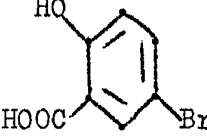
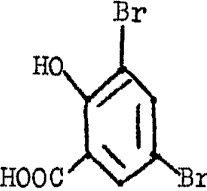
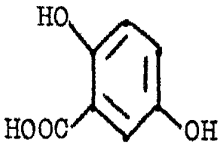
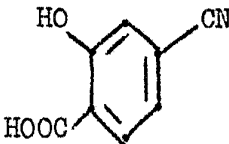
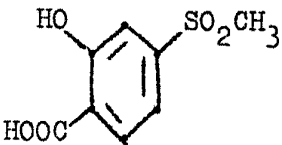
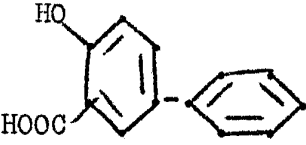
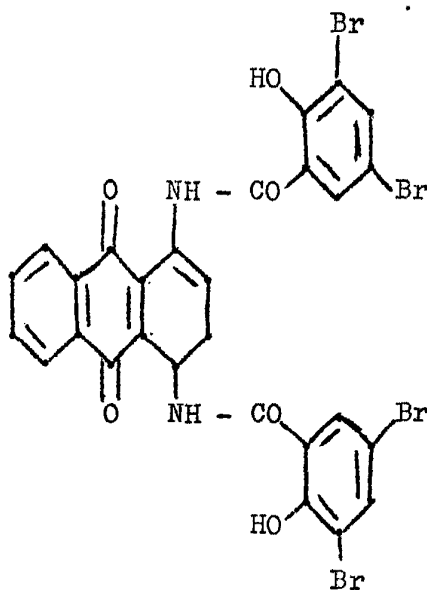
Número	ácido 2-hidroxi-1-benceno	Tono de color de la impresión de papel
5.	<p data-bbox="496 611 536 645">16</p>  <p>The structure shows a benzene ring with a carboxylic acid group (HOOC) at the 1-position, a hydroxyl group (HO) at the 2-position, a methoxy group (OCH₃) at the 3-position, and a bromine atom (Br) at the 4-position.</p>	<p data-bbox="1070 674 1254 730">anaranjado amarillento</p>
10.	<p data-bbox="480 947 520 981">17</p>  <p>The structure shows a benzene ring with a carboxylic acid group (HOOC) at the 1-position, a hydroxyl group (HO) at the 2-position, a methyl group (CH₃) at the 3-position, and a chlorine atom (Cl) at the 4-position.</p>	<p data-bbox="1070 947 1206 981">amarillo</p>
15.	<p data-bbox="480 1227 520 1261">18</p>  <p>The structure shows a benzene ring with a carboxylic acid group (HOOC) at the 1-position, a hydroxyl group (HO) at the 2-position, and a bromine atom (Br) at the 4-position.</p>	<p data-bbox="1118 1261 1166 1283">id.</p>
20.	<p data-bbox="480 1563 520 1597">19</p>  <p>The structure shows a benzene ring with a carboxylic acid group (HOOC) at the 1-position, a hydroxyl group (HO) at the 2-position, and bromine atoms (Br) at the 3 and 5 positions.</p>	<p data-bbox="1118 1619 1166 1641">id.</p>

Tabla 1 (continuación)

Número	ácido 2-hidroxil-1-benceno	Tono de color de la impresión de papel
5.	20 	amarillo rojizo
10.	21 	id.
15.	22 	amarillo
20.	23 	id.

EJEMPLO 24

5.



10.

15.

20.

7,14 gramos de 1,4-diamino-antraquinona se calientan a 105-110° con 21,3 gramos de ácido 2-hidroxí-3,5-dibromo-1-benzoico y 200 cc de nitrobenceno destilado. Luego se deja afluir en la suspensión originada bajo buena agitación y en 1 hora, 8,92 gramos de cloruro de tionilo, disueltos en 25 cc de nitrobenceno. Tras 30 minutos de agitación a 105-110° se calienta a 155-160° la suspensión teñida de anaranjado durante otras 2½ horas. Luego se deja enfriar a 100° y el producto rojo anaranjado precipitado se filtra. Se lava con nitrobenceno, luego con alcohol y se seca en vacío a 90-100°.

Se obtiene según esta forma de trabajo 19 gramos de un pigmento amarillo rojizo de la fórmula arriba indica-

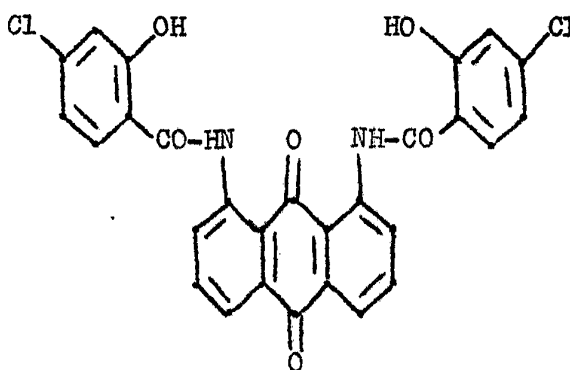
da, que es de muy buena solidez a la luz, al sobrelaqueado y a la migración.

Tras molido de este pigmento con cloruro cálcico en un molino oscilante en presencia de pequeña dosis de una fracción de éter de petróleo hirviendo entre 150 y 250° se obtiene un pigmento asimismo sólido, pero de color intenso y puro, que da un espectro en rayos X diferente del producto bruto.

Si se substituye los 7,14 gramos de 1,4-diamino-antraquinona por la dosis equimolar en 1,4-diamino-2,3-dicloro-antraquinona, se obtiene en por lo demas igual forma de trabajo asimismo un pigmento amarillo rojizo con propiedades similares.

EJEMPLO 25.

15.



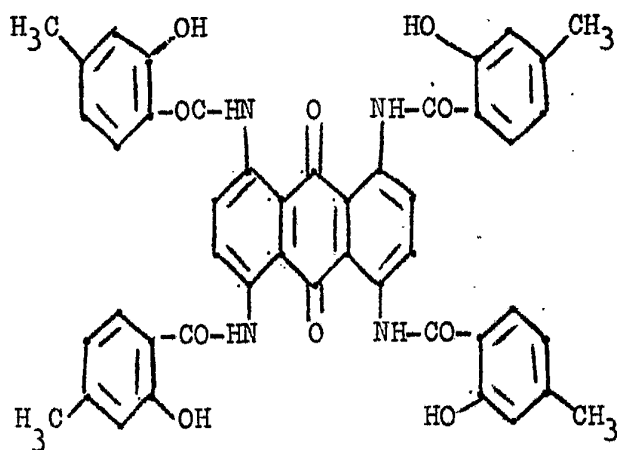
20.

9,53 gramos de 1,8-diamino-antraquinona se calientan a 90-95° con 16,6 gramos de ácido 2-hidroxi-4-cloro-

- bencen-1-carboxílico y 200 cc de nitrobenceno, Bajo buena agitación se deja luego afluir en la suspensión rojo anaranjada en el término de 1-1½ horas, una solución de 11,86 gramos de cloruro de tionilo en 25 cc de nitrobenceno. Luego
5. se calienta durante 1 hora a 145-150.º, se agita todavía durante 3½ horas a esta temperatura. Tras el enfriado a 90º se filtra el producto rojo anaranjado, se lava con nitrobenceno y alcohol y se seca. El rendimiento asciende a 18 gramos.
10. 10 gramos del pigmento finamente pulverizado de la fórmula arriba indicada se disuelven a 5-10º en 200 gramos de ácido sulfúrico al 96% y luego se agita todavía durante 15 minutos a esta temperatura. Seguidamente se hace caer la solución durante 30 minutos en 1,5 kg de
15. agua helada. El producto se filtra, se lava hasta carencia de ácido con agua y se seca a 50-60º en vacío. Así se obtiene un pigmento amarillo rojizo, transparente, de color intenso de muy buena solidez a la luz, al sobrelaqueado y a la migración.

EJEMPLO 26

5.



10.

5,4 gramos de 1,4,5,8-tetraamino-antraquinona, 15,8 gramos de ácido 2-hidroxi-4-metil-bencen-1-carboxílico y 200 cc de nitrobenceno se calientan bajo buena agitación a 105-110°. En la suspensión oscura se adiciona a gotas luego en 1 hora 12,84 gramos de cloruro de tionilo, disueltos en 25 cc de nitrobenceno. Luego la suspensión se calienta en el término de 1 hora a 175-180° y se agita durante otras 3 horas a esta temperatura. Para completar la reacción se calienta todavía durante 30 minutos a 200°.

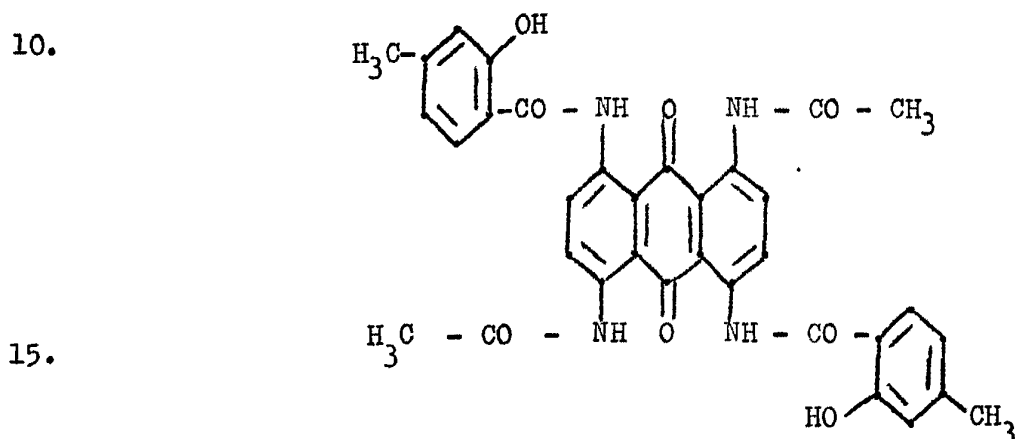
15.

Tras el enfriado a 80° se filtra el producto violeta parduzco finamente cristalino, se lava con nitrobenceno, alcohol y acetona y se seca a 90-100°C en vacío. El rendimiento asciende a 12,4 gramos. 10 gramos del pigmento violeta parduzco de la fórmula arriba indicada se muelen durante 1½ horas en

20.

- un molino oscilante de 1 litro de capacidad conteniendo 3,6 kg de bolas de acero de 1,5 cm de diámetro cada una con 45 gramos de cloruro cálcico exento de agua y 1,5 gramos de una fracción de petróleo que hierve entre 150 y 230°. El género molido se extrae luego con ácido clorhídrico diluido, el residuo se filtra, se lava con agua y se seca a 50-60° en vacío. Así se obtiene un pigmento azul verdoso de textura blanda, y de muy buena solidez a la luz, al sobrelaqueado y a la migración.
- 5.

EJEMPLO 27



- 10,6 gramos de 1,5-diacetilamino-4,8-diamino-antraquinona, 11,9 gramos de ácido 4-metil-2-hidroxibenzen-1-carboxílico y 200 cc de nitrobenzeno se calientan a 105-110°. En la suspensión azul se deja afluir luego en 1 hora, una solución de 9,3 gramos de cloruro de tionilo
- 20.

en 25 cc de nitrobenzeno. Luego se calienta en el término de 2½ horas a 195° y se agita todavía durante 2 horas a esta temperatura. Tras el enfriado a 100°, se filtra el producto violeta precipitado, se lava con nitrobenzeno, alcohol y acetona y se seca.

5.

Así se obtiene 12,5 gramos de un pigmento de la fórmula arriba indicada, que tras el molido con sal o precipitación en ácido sulfúrico da tinciones azules que son de muy buena solidez a la luz, al sobrelaqueado y a la migración.

10.

Si se substituye los 10,6 gramos de 1,5-diacetilamino-4,8-diamino-antraquinona por 14,3 gramos de 1,5-dibenzoilamino-4,8-diamino-antraquinona, se obtiene en por lo demás igual forma de trabajo asimismo un pigmento azul con propiedades igualmente buenas.

15.

EJEMPLO 28

2 partes del pigmento preparado según el Ejemplo 3 se mezclan y machacan sobre un molino de tres cilindros con 36 partes de hidrato de alúmina, 60 partes de barniz de aceite de linaza con viscosidad media y 0,2 partes de linoleato de cobalto. Se obtiene un color para usos gráficos, que da impresiones amarillo rojizas de buena pureza, intensidad de color elevada así como de muy buena solidez

20.

EJEMPLO 29

- 2 partes del pigmento preparado según el ejemplo 2 se muelen durante 48 horas en un molino de bolas junto con 10 partes de dióxido de titanio, 35 partes de una
5. solución al 60% de una resina alquídica de urea modificada en una mezcla de xileno y butanol en proporción recíproca de 1:1. 10 partes de aceite de trementina y 5 partes de xileno. Cuando se vierte este barniz teñido sobre láminas de aluminio y se fija mediante cocción durante 1 hora a
10. 120°, se obtiene una tinción amarillo pura de muy buena solidez al sobrelaqueado, a la luz y la intemperie.

EJEMPLO 30

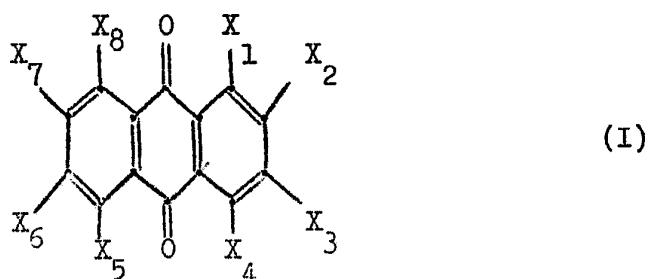
- 67 partes de cloruro polivinílico, 33 partes de ftalato dioctílico, 2 partes de dilaurato dibutílico de estaño, 0,6 partes del pigmento preparado según el
15. ejemplo 19 y 2 partes de dióxido de titanio se mezclan conjuntamente y se lamina durante 10-15 minutos a 140°. Se obtiene láminas de cloruro polivinílico amarillo rojizas de muy solidez a la migración y a la luz.

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 nº 15.204/68 del 11.10.68.

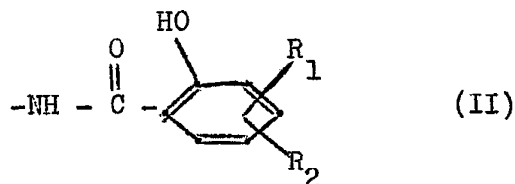
5. 1. Procedimiento para la preparación de pigmentos de antraquinona de la fórmula I

10.



en donde por lo menos dos de los símbolos X_1 , X_4 , X_5 y X_8 se hallan para un grupo acilamino, de los cuales por lo menos dos representan un grupo de amida de ácido salicílico, de la fórmula II

15.



en la que

R_1 significa hidrógeno, cloro, bromo, el grupo metílico, hidroxilo, metoxi, ciano o fenílico o un grupo alquilsulfonílico con 1-4 átomos de carbono y

5.

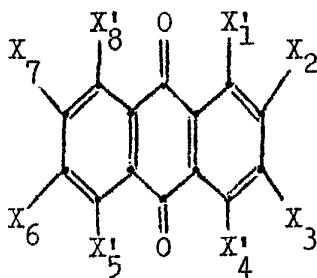
R_2 significa hidrógeno, cloro, bromo o el grupo metílico,

y en donde de los símbolos $X_1 - X_8$ a lo sumo 4 se hallan para cloro o bromo, a lo sumo 2 para el grupo metílico,

10.

ciano, metoxi o etoxi y los restantes para hidrógeno, caracterizado porque se condensa aminoantraquinonas de la fórmula III

15.

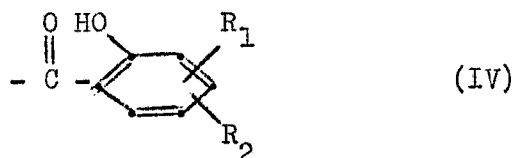


(III)

20.

en la que por lo menos 2 de los símbolos X' situados en posición alfa se hallan para un grupo NH_2 , de los símbolos restantes $X'_1, X'_2, X'_3, X'_4, X'_5, X'_6, X'_7$ y X'_8 significan a lo sumo 4 cloro, metoxi o etoxi, de los símbolos X' situados en posición alfa a lo sumo 2 un grupo acilamino y los restantes símbolos X y X' significan hidrógeno,

con un compuesto introductor del grupo salicílico de la fórmula IV



5. 2. Procedimiento para la preparación de pigmentos de antraquinona.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 10 de Octubre de 1969

p.a.

JAMIE ISERIA
p. p.

ENCUADERADO JOSÉ RODRÍGUEZ