



Case 6641/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION C
CLAVE <u>609</u>
SUBCLASE <u>b</u>

375242

P A T E N T E  
 D E  
 I N V E N C I O N

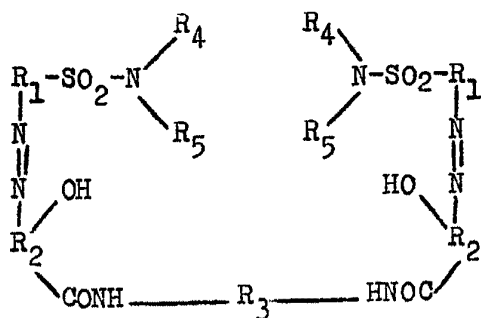
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS DISAZOICOS" a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos pigmentos disazoicos de la fórmula

5.



en la que

R<sub>1</sub> significa un radical arílico en el que el grupo

POOR  
QUALITY

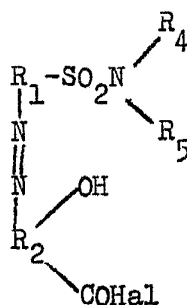


# 375242

sulfonamídico se halla en posición meta o para respecto al grupo azoico;

- R<sub>2</sub> significa un radical naftalínico en el que el grupo azoico, el grupo hidroxílico y el grupo -CO se hallan en posición 1,2,3;
- 5. R<sub>3</sub> significa un radical arilénico;
- R<sub>4</sub> significa un radical aralquílico o arílico;
- R<sub>5</sub> significa un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, aralquílico o arílico; y
- 10. R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan además átomos de hidrógeno o grupos alquílicos o, junto con el átomo de hidrógeno, pueden formar un anillo heterocíclico cuando R<sub>3</sub> representa un radical difenílico o naftalínico,
- 15. si:
  - a) se condensa en la relación molar 2 : 1 un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

20.



con una arilendiamina;

25.

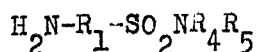
o bien

- b) se copula en la relación molar 2 : 1 un com-



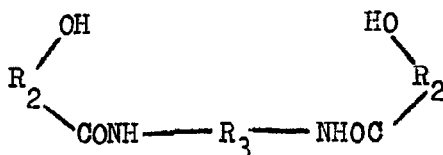
# 375242

puesto diazoico o diazoamínico de una arilamina de la fórmula



con una arilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula

5.

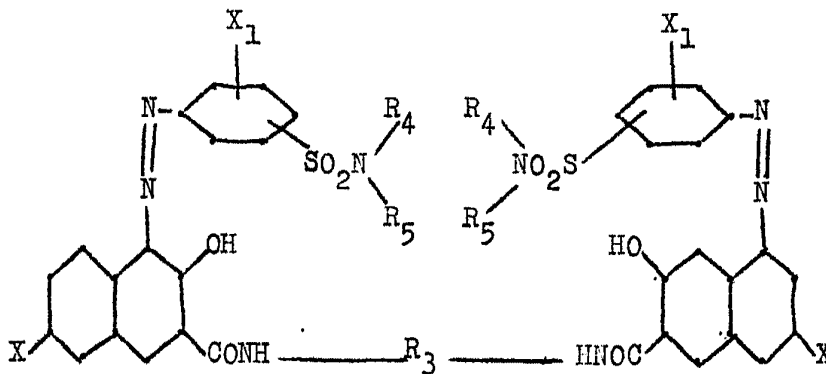


10.

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 presentan los pigmentos disazoicos de la fórmula

15.



20.



# 375242

donde

- X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxílico;
5.  $X_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, alcoxílico, fenoxílico o sulfonamídico; y
- $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen el mismo significado que antes.

10. Los ácidos carboxílicos de colorante azoico que formen la base de los haluros de ácido utilizables según este invento, se obtienen por copulación de la respectiva aminoarilsulfonamida, y en particular de una aminobencensulfonamida, con un ácido 2,3-hidroxinaftoico, en particular con uno de la fórmula

15.



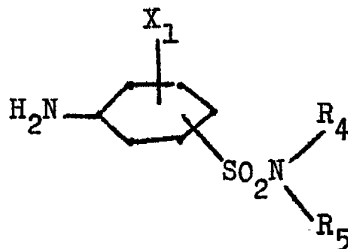
donde

- Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alcoxílico.
- 20.



# 375242

De especial interés como componentes diazoicos son las aminas de la fórmula



5.

donde

- X<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo alquílico, alcoílico, fenoxílico o sulfonamídico; y
10. R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> tienen el mismo significado que antes.

A título de ejemplos cabe señalar los componentes diazoicos siguientes:

15. la dimetilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la dietilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la N-metil-N-fenilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
20. la morfolidida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la piperidida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la dietilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico
25. la N-metil-N-fenilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,

375242



- la N-metil-N-fenilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,
- 5. la dietilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-sulfónico,
- 10. la dietilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-sulfónico,
- la morfolina de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-sulfónico
- 15. la fenilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfónico,
- 20. la dimetilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
- 25. la piperidina de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
- la bencilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,

375242



- la metilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
- la N-metil-N-fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
5. la 2'-clorofenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
- la 4'-clorofenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-2-sulfónico,
- la 2',4'-diclorofenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
10. la 2',5'-diclorofenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-2-sulfónico,
- la 2',4',5'-triclorofenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
15. la 2'-metil-fenil-amida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
- la 4'-metil-fenil-amida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
- la 4'-metoxi-fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
20. la 4'-cloro-2'-metilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-2-sulfónico,
- la 4'-cloro-3'-metilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
25. la 3'-trifluorometilfenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,
- la 4'-cloro-2'-metilfenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,

375242



- la 4'-fenil-fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
5. la dietilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-amino-3-metilbencen-4-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
10. la 2',5'-diclorofenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-amino-4-metilbencen-5-sulfónico,
15. la 2',5'-diclorofenilamida de ácido 1-amino-4-metilbencen-5-sulfónico,
- la 4'-clorofenilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,
- la 4'-metil-fenilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,
20. la dimetilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,
25. la dimetilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfónico,

375242



- la dimetilamida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-4-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-4-sulfónico,
5. la dimetilamida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-5-sulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-5-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-aminobencen-2,4-disulfónico,
10. la dimetilamida de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
- la fenilamida de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-aminonaftalin-3-sulfónico,
15. la dimetilamida de ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-aminonaftalin-5-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico,
- y
- la fenilamida de ácido 1-aminonaftalin-7-sulfónico,
20. Los ácidos carboxílicos de colorante azoico resultantes se tratan con agentes capacitados para convertir los ácidos carboxílicos en sus haluros (por ejemplo, en los cloruros o bromuros); así, en particular, con haluros de fósforo, como el pentacloruro de fósforo, el tricloruro de fósforo o
25. el pentabromuro de fósforo, con oxihaluros de fósforo y, preferentemente, con cloruro de tionilo.

El tratamiento con estos agentes halogenadores de

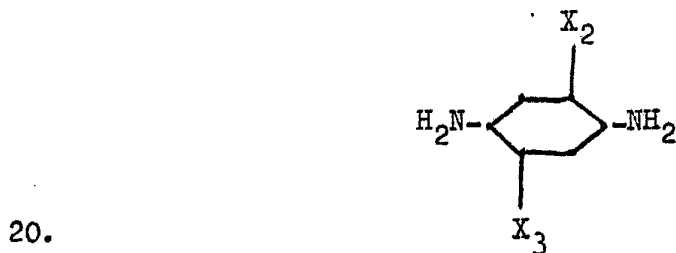
375242



5. los ácidos se efectúa de conveniencia en disolventes orgánicos indiferentes, como dimetilformamida, clorobencenos (por ejemplo, monoclorobenceno o diclorobenceno), tolueno, xileno o nitrobenceno, en el caso de los cinco últimos eventualmente con adición de dimetilformamida.

10. Para la preparación de los haluros de ácido carboxílico es por lo general conveniente secar de antemano los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o liberarlos del agua aceotrópicamente por ebullición en un disolvente orgánico. El secado aceotrópico puede efectuarse, si se quiere, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes halogenadores de ácido.

15. Según el procedimiento de este invento, los haluros de ácido monocarboxílico así obtenibles se condensan con diaminas aromáticas en la relación molar 2 : 1. Se emplean preferentemente las diaminas de la serie bencénica, en particular 1,4-diaminobencenos de la fórmula



en la que

$X_2$  y  $X_3$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno o, preferentemente, grupos alquílicos, alcoxílicos

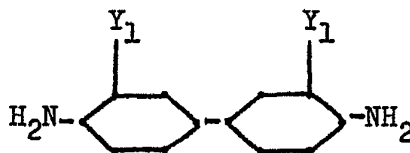
375242

o trifluorometílicos.



Igualmente se logran colorantes muy buenos con aminas de la serie difenólica, en particular con las de la fórmula

5.



en la que los símbolos

$Y_1$  significan átomo de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo o alcoxilo.

10.

A título de ejemplos, cabe citar las aminas siguientes:

1,4-diaminobenceno,

1,3-diaminobenceno,

1,3-diamino-4-metilbenceno,

15.

1,3-diamino-4,6-diclorobenceno,

1,3-diamino-4-clorobenceno,

1,3-diamino-2,5-diclorobenceno,

1,4-diamino-2-clorobenceno,

1,4-diamino-2-bromobenceno,

20.

1,4-diamino-2,5-diclorobenceno,

1,4-diamino-2-metilbenceno,

1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno,

1,4-diamino-2-metoxibenceno,

1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno,

375242



- 1,4-diamino-2,5-dietoxibenceno,
- 1,3-diamino-4,6-dimetilbenceno,
- 1,3-diamino-2,6-dimetilbenceno,
- 2-ciano-1,4-fenilendiamina,
- 5. 2-trifluorometil-1,4-fenilendiamina
- 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina,
- 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina
- 2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina
- 4,4'-diaminodifenilo
- 10. 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo
- 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo
- 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo
- 3,3',5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo
- 2,2',5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo
- 15. 3,3'-dicloro-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo
- 4,4'-diaminodifenilcetona,
- 4,4'-diaminodifenilmetano,
- 4,4'-diaminodifenilsulfona,
- éter 4,4'-diaminodifenílico,
- 20. 2,8-diaminocriseno,
- 4,11-diaminofluoranteno
- 2,6- o 1,5-diaminonaftalina y
- diaminobenzotiazoles, como el 2-(4'-aminofenil)-
- 6-aminobenzotiazol.

25. La condensación entre los haluros de ácido carbónico del tipo indicado antes y las aminas se efectúa convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones, la

375242

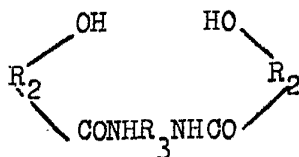


- condensación se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad, aún a temperaturas que se hallan en el intervalo de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobenzeno y similares. Para acelerar la reacción, 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 buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente segregar antes los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede renunciarse sin perjuicio 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.
- 10.
- 15.

Según una modalidad modificada de realización del procedimiento de este invento, se llega a los nuevos colorantes si se copula, en la relación molar de 2 : 1, un compuesto diazoico o diazoamínico de una amida de la fórmula



con una arilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula





375242

Las arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico necesarias para este fin son preparables, según método ya conocido, a partir de un ácido 2,3-hidroxinaftoico, eventualmente substituído en la posición 6, y una arilendiamina, en medio anhidro (como tolueno, xileno, clorobenceno, etcétera), por influencia de un agente de condensación (como el tricloruro de fósforo).

La copulación se desarrolla por adición gradual de la solución alcalinoacuosa del componente de copulación a la solución ácida de la sal de diazonio. La cantidad de hidróxido alcalino que se ha de emplear para la solución del componente de copulación se mide de conveniencia tal que baste para la neutralización del ácido mineral que se desprende de la sal de diazonio durante la copulación. La copulación se efectúa convenientemente con 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, dispersantes o emulgente; por ejemplo, un sulfonato de aralquilo, como el sulfonato de dodecílbencono 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 sulforricinoleatos, por ejem-

375242



- plo 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 en agua 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 nitrobenzono, lo mismo que halohidrocarburos alifáticos, como por ejemplo el tetracloruro de carbono o el tricloroetileno, y disolventes orgánicos miscibles con el agua, como acetona, etileno, éter monometílico de glicol, metiletilcetona, metanol, etanol o isopropanol.

- La copulación puede efectuarse también ventajosamente combinando de manera continua una solución ácida de la sal de diazonio con una solución alcalina del componente de copulación, en una tobera mezcladora, lo que hace que se produzca una copulación inmediata de los componentes. Hay que cuidar de que el componente diazonio y el componente de copulación se hallen en cantidades equimoleculares en la tobera mezcladora, para lo cual resulta ventajoso un pequeño exceso de componente de copulación. Esto se realiza de la manera más sencilla regulando el pH del líquido en la tobera mezcladora. También hay que procurar por una intensa turbulencia de ambas soluciones en la tobera mezcladora. La dispersión de colorante que se origina se extrae constantemente de la tobera mezcladora y el colorante

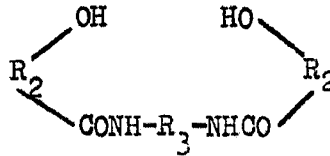
375242



se separa por filtración.

La copulación puede efectuarse también calentando, preferentemente en presencia de un ácido, un compuesto diazoamínico que contenga el radical  $R_1$  con un nafteno de la fórmula

5.



en un disolvente orgánico (eventualmente, en un disolvente orgánicoacuoso).

10.

Las arildiazoamidas que se han de emplear según el procedimiento aquí expuesto se obtienen, según procedimiento conocido, por condensación 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;

15.

aminas alifáticas, como

la metilamina,

la etilamina,

20.

la etanolamina,

la propilamina,

la butilamina,

la hexilamina;

y en particular

25.

la dimetilamina,

375242



- la dietilamina,  
la dietanolamina,  
la metiletanolamina,  
la dipropilamina o
5. la dibutilamina;  
el ácido aminoacético,  
el ácido metilaminoacético,  
el ácido butilaminoacético,  
el ácido aminoetansulfónico,
10. el ácido metilaminoetansulfónico,  
el ácido guaniletansulfónico y  
el ácido beta-aminoetilsulfúrico;
- aminas alicíclicas, como  
la ciclohexilamina,
15. la N-metilciclohexilamina y  
la diciticlohexilamina;
- aminas aromáticas, como  
el ácido 4-aminobenzoico,  
el ácido sulfanílico,
20. 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
25. el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico;
- aminas heterocíclicas, como  
la piperidina,  
la morfolina,



375242

la pirrolidina y

el dihidroindol;

y, por último, también

la cianamida sódica o

5.

la diciandiamida.

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

10.

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, o después de suspender en un disolvente la torta húmeda de la prensa, eliminar el agua por destilación azeotrópica.

15.

La copulación del compuesto diazoamínico con el nafteno se efectúa en un disolvente orgánico; por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenceno, piridina, etilenglicol, éter monometílico o monoetilico 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. El desdoblamiento del

20.

compuesto diazoamínico que precede a la copulación se realiza en medio ácido. Si se emplean disolventes neutros,

25.

375242



se precisa la adición de un ácido (por ejemplo, cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético).

5. La copulación se efectúa convenientemente con calor, de preferencia a temperaturas entre 80 y 180° C, y por lo general se desarrolla con mucha rapidez y por completo.

10. Gracias a su insolubilidad, los pigmentos obtenidos pueden aislarse de las mezclas reaccionales por filtración. Dado que los productos secundarios permanecen en solución, los pigmentos resultantes se presentan con extraordinaria pureza. Para los pigmentos que se obtienen por la vía de la copulación acuosa está indicado un tratamiento ulterior con disolventes orgánicos. Otras ventajas más del procedimiento de este invento son el rendimiento elevado, la forma favorable para la técnica de pigmentación y la constancia de las propiedades de los pigmentos resultantes.

20. Los pigmentos obtenibles por este procedimiento pueden, en virtud de sus propiedades favorables, emplearse para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, lo mismo que para la preparación de barnices coloreados o formadores coloreados de barnices, soluciones o

25.



375242

- 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
5. (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 fabricar colores de impresión o estampación, lápices de colores, preparados cosméticos o placas de laminación.
- 10.

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

375242



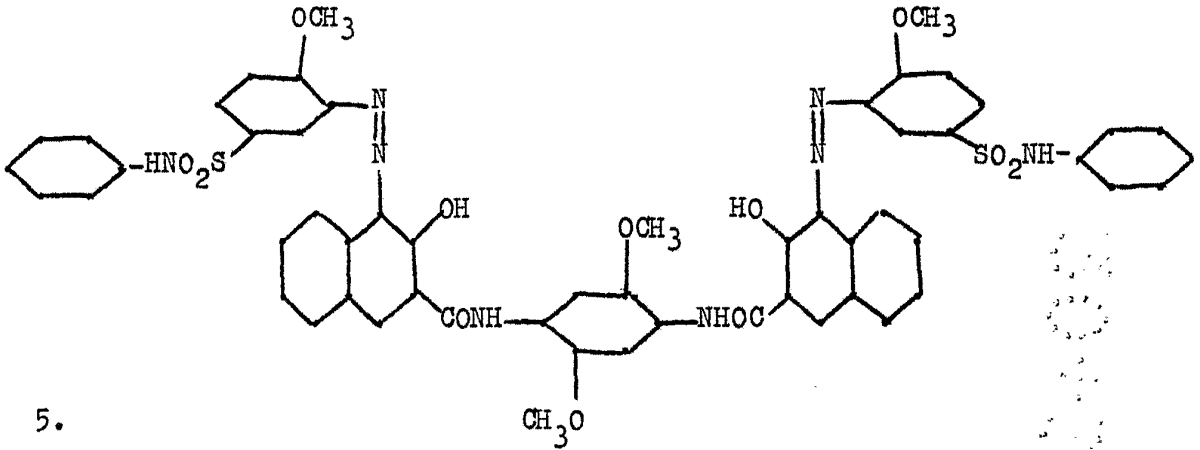
Ejemplo 1

- 14,3 partes del ácido carboxílico de colorante que se obtiene por copulación de fenilamida diazoada de ácido 3-amino-4-metoxi-bencensulfónico con ácido 2,3-hidroxinaftoico se calientan a temperatura de 55 a 60°, durante 12 horas, en 150 volúmenes de clorobenceno, con 2,4 volúmenes de dimetilformamida y 4,3 volúmenes de cloruro de tionilo. Luego se deja enfriar, se separa por filtración el cloruro de ácido carboxílico de colorante, homogéneamente cristalino, que se ha formado, se le lava con un poco de benceno y se le seca. Se obtienen 11,7 partes (90,5 % de la teoría).

- 6,5 partes de este cloruro se calientan junto con 1,09 partes de 2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina en 150 volúmenes de clorobenceno, durante 12 horas y a 135° C. Luego 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 5 partes de un polvo de color morado opaco, que tiñe el cloruro de polivinilo con matiz de color burdeos. La tintura tiene muy buena solidez a la migración y a la luz. El pigmento tiene la fórmula



375242



10.

En la tabla que sigue se describen otros colorantes disazoicos que se obtienen por condensación de 1 mol de la diamina indicada en la columna III con 2 moles del cloruro de ácido del colorante monoazoico que se obtiene copulando el compuesto diazoico de la amina mencionada en la columna I con el nafteno mencionado en la columna II. La columna IV indica el matiz de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento resultante.



375242

	I	II	III	IV
	1 (2',5'-dicloro)-fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	burdeos
	2 "	"	2,5-dimetoxi-1,4-diaminobenceno	gris
5.	3 "	"	4,4'-diamino-1,1'-difenilo	anaranjado
	4 "	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino-1,1'-difenilo	"
	5 "	"	2-cloro-5-metoxi-1,4-diaminobenceno	burdeos
10.	6 "	ácido 6-metoxi-2,3-hidroxinaftoico	2,5-dicloro-1,4-diaminobenceno	burdeos
	7 (3'-trifluorometil)-fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dicloro-1,4-diaminobenceno	pardo rojizo
15.	8 fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	1,4-diaminobenceno	rubi



375242

	I	II	III	IV
9	fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2-cloro-5-metoxi-1,4-diaminobenceno	rojo azulado
10	"	"	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	burdeos
11	"	ácido 6-bromo-2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetoxi-1,4-diaminobenceno	burdeos
12	"	ácido 6-metoxi-2,3-hidroxinaftoico	"	burdeos
5. 13	fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	burdeos
14	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-dimetilamida	burdeos
15	alfa-naftilamida de ácido 4-cloro-3-aminobencensulfónico	"	"	burdeos
10. 16	(4'-cloro)-fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	burdeos
17	fenilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	"	"	burdeos
15. 18	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-diaminobenceno	burdeos



375242

	I	II	III	IV
19	(2',5'-dicloro)-fenilamida de ácido 4-metil-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	burdeos
20	"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino-1,1'-difenilo	escarlata
21	fenilamida de ácido 4-fenoxi-3-aminobencensulfónico	"	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	rojo
22	"	"	2-metoxi-1,4-diaminobenceno	"
5. 23	"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino-1,1'-difenilo	escarlata
24	bencilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	1,3-diamino-4,6-diclorobenceno	rojo
25	"	"	1,5-naftilendiamina	"
10. 26	"	"	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	rojo bermejo
27	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-diaminobenceno	rojo azulado
28	"	"	2-metoxi-5-cloro-1,4-diaminobenceno	escarlata
15. 29	"	"	2-metoxi-5-metil-1,4-diaminobenceno	rojo

375242



	I	II	III	IV	
	30	bencilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	2-cloro-1,4-diaminobenceno	escarlata
	31	bencilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico	"	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	burdeos
	32	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-diaminobenceno	"
5.	33	"	"	2-metoxi-5-cloro-1,4-diaminobenceno	azul bermejo
	34	fenilamida de ácido 1-amino-5-clorobencen-2,4-disulfónico	"	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	pardo
10.	35	fenilamida de ácido 1-amino-5-clorobencen-2,4-disulfónico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	2-cloro-1,4-diaminobenceno	pardo
	36	(2'-cloro)-fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobencensulfónico	"	1,4-diaminobenceno	anaranjado
15.	37	"	"	4,4'-diamino-3,3'-dicloro-1,1'-difenilo	escarlata
	38	(4'-cloro)-fenilamida de ácido 4-cloro-3-aminobencensulfónico	"	2,5-dicloro-1,4-diaminobenceno	escarlata

375242



	I	II	III	IV
39	(2'-cloro)-fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzen sulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	1,5-dicloro-diaminobenceno	azul bermejo
40	"	"	5-cloro-2-metil-1,4-diaminobenceno	"
41	"	"	2-metoxi-1,4-diaminobenceno	burdeos
5. 42	"	"	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	"
43	"	"	1,4-diaminobenceno	escarlata
44	"	"	2-cloro-1,4-diaminobenceno	burdeos
10. 45	(4'-cloro)-fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzen sulfónico	"	1,4-diaminobenceno	anaranjado
46	(2,5'-dicloro)-fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzen sulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	1,3-diamino-4,6-diclorobenceno	azul bermejo
47	"	"	4,4'-diamino-3,3'-dicloro-1,1'-difenilo	escarlata
15. 48	"	"	5-cloro-2-metil-1,4-diaminobenceno	burdeos

375242



	I	II	III	IV
	49 (2',4',5'-tricloro)-fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	1,4-diaminobenceno	escarlata
	50 "	"	4,4'-diamino-3,3'-dicloro-1,1'-difenilo	anaranjado
	51 "	"	1,5-diaminonaf-talina	escarlata
5.	52 (N-metil)-fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico	"	1,4-diaminobenceno	burdeos
	53 (N,N)-difenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico	"	"	"
10.	54 fenilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	"	1,5-diaminonaf-talina	azul bermejo
	55 (2'-cloro)-fenilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	"	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	burdeos
15.	56 (4'-cloro)-fenilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	4,4'-diamino-3,3'-dicloro-1,1'-difenilo	anaranjado

375242



	I	II	III	IV
57	2',5'-dicloro-fenilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2-cloro-1,4-diaminobenceno	escarlata
58	(2',4',5')-tricloro-fenilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	"	2,5-dicloro-1,4-diaminobenceno	"
59	(N-etil)-fenilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	"	4,4'-diamino-3,3'-dicloro-1,1'-difenilo	anaranjado
5. 60	"	"	1,5-diaminonaftalina	"
61	(N-etil)-fenilamida de ácido 2,5-dimetoxi-4-aminobencensulfónico	"	1,4-diaminobenceno	morado
62	fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-1,1'-difenilo	rubi
10. 63	dibencilamida de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico	"	2-metoxi-5-cloro-1,4-fenilendiamina	rojo
64	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	rojo pardo
65	fenilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico	"	4,4'-diaminodifenilo	escarlata



375242

Ejemplo 2

5. 5,85 partes de fenilamida de ácido 3-amino-4-metoxibencen-sulfónico se calientan a 70° con 200 partes de agua y 7,5 volúmenes de ácido clorhídrico al 30 % y luego se enfría. Se diazoa con 5,25 volúmenes de solución 4-n de nitrito, a temperatura de 0 a 5° y de la manera ordinaria, y se filtra. A la solución diazoica se añaden, a temperatura de 0 a 5°, 1,9 partes de bórax en solución acuosa.

10. Por otra parte, se disuelven a la temperatura ambiente 5,08 partes de 2',5'-dimetoxi-1',4'-fenilendiamina de ácido bis-(2-hidroxinaftalin-3-carboxílico) en 200 partes de agua y 6 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 % y se filtra. Si es preciso, se ajustan al mismo volumen, por dilución con agua, el componente diazoico y  
15. el componente de copulación.

Ambas soluciones se aportan de manera continua a una tobera mezcladora en la que, a temperatura de 15 a 20° y con pH de 8,5 a 9,0, se produce una copulación inmediata de los componentes. Se filtra la suspensión de  
20. pigmento resultante y se lava bien con agua caliente el residuo del filtro. La torta de pigmento húmeda que sale de la prensa se deshidrata acetótrópicamente y agitando con 200 volúmenes de nitrobenceno y a continuación se hierve todavía por 2 horas. Se separa el pigmento por  
25. filtración a 100° C, se le lava primeramente con nitrobence-

375242



no caliente y luego con metanol frío y se le seca a temperatura de 40 a 50°. Resulta idéntico al obtenido de acuerdo con el párrafo segundo del ejemplo 1.

5. En la tabla que sigue se describen otros pigmentos que se obtienen sí, ajustándose a las indicaciones anteriores, se copulan dos moléculas del compuesto diazoico a base de la amina indicada en la columna I con el compuesto bis-(2-hidroxi-3-naftoílico) de la diamina indicada en la columna II. La columna III indica el matiz de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento resultante.
- 10.



375242

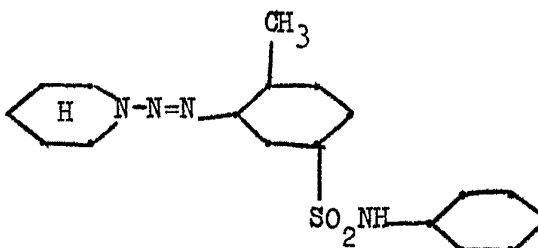
	I	II	III
	1 fenilamida de ácido 3-amino-4-metoxibencen-1-sulfónico	2,5-dimetil-1,4-diaminobenceno	burdeos
	2 (2',4'-dimetilfenil)-amida de ácido 3-amino-4-metoxibencen-1-sulfónico	"	"
	3 (4'-clorofenil)-amida de ácido 3-amino-4-metoxibencen-1-sulfónico	"	"
5.	4 fenilamida de ácido 3-amino-4-metoxibencen-1-sulfónico	2,5-dicloro-1,4-diaminobenceno	azul bermejo
	5 (4'-fenil-fenil)-amida de ácido 3-amino-4-metilbencen-1-sulfónico	"	burdeos
10.	6 (2',5'-dicloro)-fenilamida de ácido 4-cloro-3-amino-bencensulfónico	"	"
	7 "	4,4'-diamino-3,3'-dicloro-1,1'-difenilo	rojo

375242



Ejemplo 3

Se suspenden en 130 partes de o-diclorobenceno 6 partes del compuesto diazoamínico de la fórmula



5.

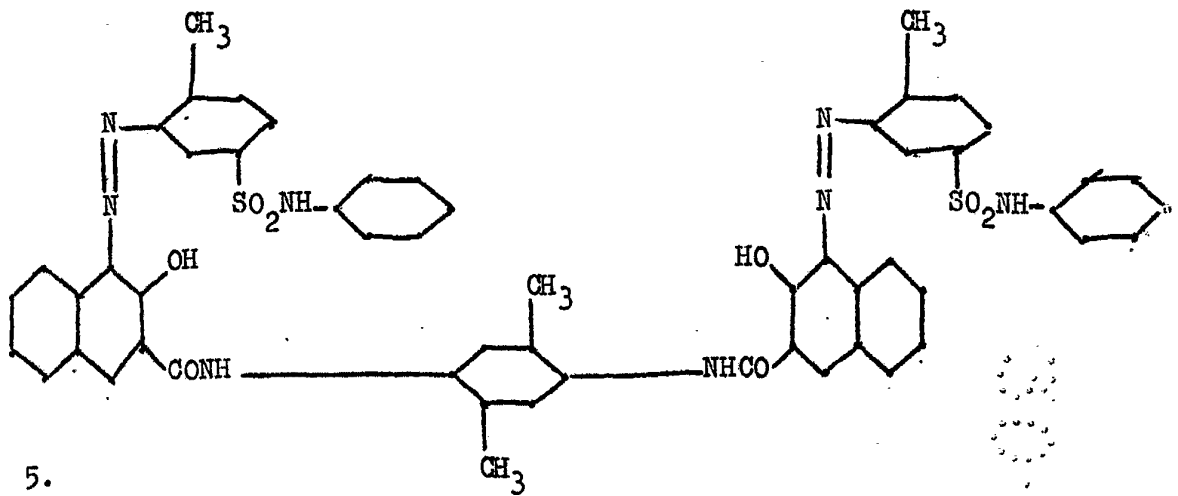
10.

15.

(preparado por copulación de anilida diazoada de ácido 4-metil-3-aminobencensulfónico con piperidina, en medio alcalino) y 3,82 partes de bis-(2'-hidroxi-3'-naftoil)-2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina, se calienta la suspensión a temperatura de 70 a 80° y se la trata con 10 partes de ácido acético glacial. Se calienta luego hasta 120° y se agita durante 2 horas a temperatura de 120 a 125°. Transcurrido este tiempo, terminan el desdoblamiento del compuesto diazoamínico y la copulación. Se separa el pigmento rojo por filtración en caliente y se le lava con o-diclorobenceno caliente, con metanol y con agua caliente. Después de secar en vacío a 80°, se obtienen 6,44 partes del colorante disazoico de la fórmula



375242



el cual es difícilmente soluble hasta insoluble en los disolventes usuales y tiñe las hojas de cloruro de polivinilo con matices rojos de excelente solidez a la luz, si sobrelaqueado y a la migración.

10.

Ejemplo 4

Se agitan conjuntamente 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del colorante obtenido según el párrafo segundo del Ejemplo 1 y luego se lamina la mezcla en vaivén en una calandria de dos rodillos, durante 7 minutos y a 140°. Se obtiene una hoja de color burdeos, con muy buena solidez a la luz y a la migración.

15.



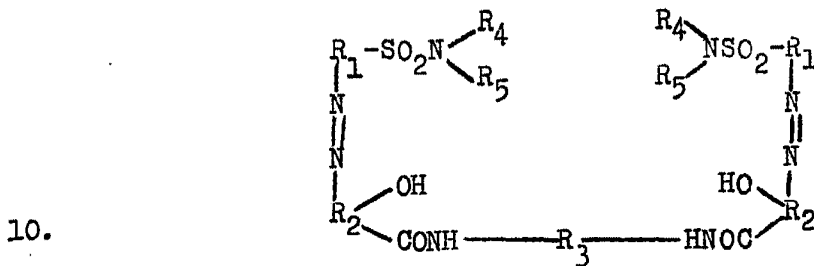
# 375242

REIVINDICACIONES

=====

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad patentes suizas núms. 226/69 del 9.1.69 y 16625/69 del 7.11.69.

1. Procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos de la fórmula



en la que

15.  $R_1$  significa un radical arílico en el que el grupo sulfonamídico se halla en posición meta o para respecto al grupo azoico;
- $R_2$  significa un radical naftalínico en el que el grupo azoico, el grupo hidroxílico y el grupo -CO se hallan en posición 1,2,3;
- $R_3$  significa un radical arilénico;
- $R_4$  significa un radical alquílico, aralquílico o arílico;
20.  $R_5$  significa un átomo de hidrógeno o un radical

375242



alquílico, aralquílico o arílico; y

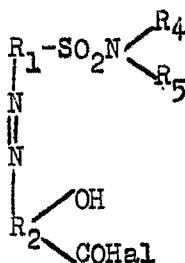
R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> significan además átomos de hidrógeno o grupos alquílicos o, junto con el átomo de nitrógeno, pueden formar un anillo heterocíclico cuando R<sub>3</sub> representa un radical difenílico o naftalínico,

5.

caracterizado en que:

a) se condensa en la relación molar 2 : 1 un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

10.



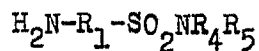
15.

con una arilendiamina;

o bien

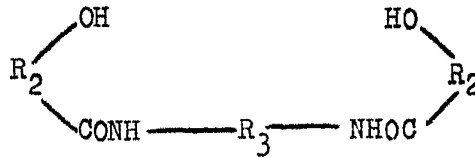
b) se copula en la relación molar 2 : 1 un compuesto diazoico o diazoamínico de una arilamina de la fórmula

20.

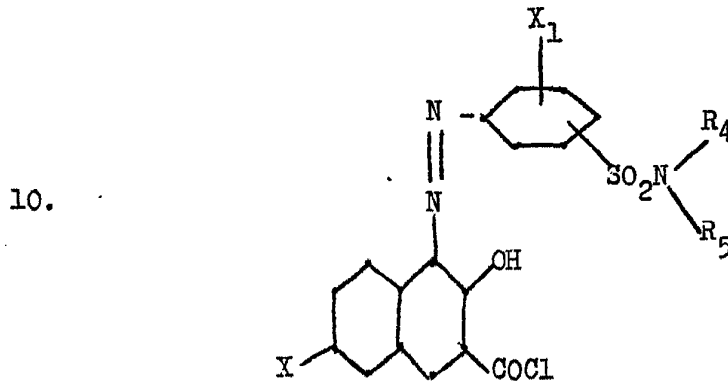


con una arilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula

375242



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



donde

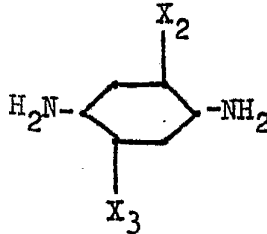
15. X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de ciano, nitro o alcoxilo;
- X<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo, fenoxilo o sulfonamida; y
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> tienen el significado que ya se ha expuesto.

20. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en calidad de arilendiamina, una fenilendiamina o un diaminodifenilo.



375242

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse una diamina de la fórmula



5.

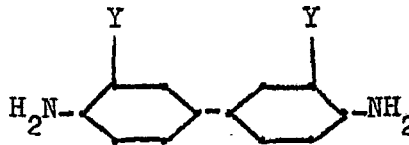
donde

X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos alquílicos o alcoxílicos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse una diamina de la fórmula ya indicada en la que X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> significan grupos alquílicos o alcoxílicos.

6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse una diamina de la fórmula

15.



donde

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo.

20.

7. Procedimiento para la preparación de pigmen-

375242



tos disazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 39 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a - 8 ENE. 1970

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ