



379018

ACIO . 0.09 B
---------------------

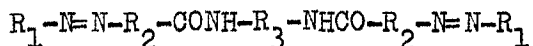
P A T E N T E  
 D E  
 I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS 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

$R_1$  significa un radical arílico,

$R_2$  significa un radical hidroxinaftalínico en  
 el que el grupo azoico, el grupo hidroxílico  
 y el grupo -CO- se hallan en posición 1, 2, 3  
 o el radical de un compuesto cetometilénico

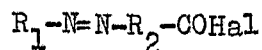
10.

= 2 =  
379018



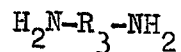
5.  $R_3$  enolizado o enolizable; y significa un radical fenilénico o difenilénico que contiene un grupo, a lo menos, de éster carboxílico, amida carboxílica, éster sulfónico, amida sulfónica o sulfona,
- si se condensa en la relación molar 2 : 1 un haluro carboxílico de colorante azoico, de la fórmula

10.



con una diamina de la fórmula

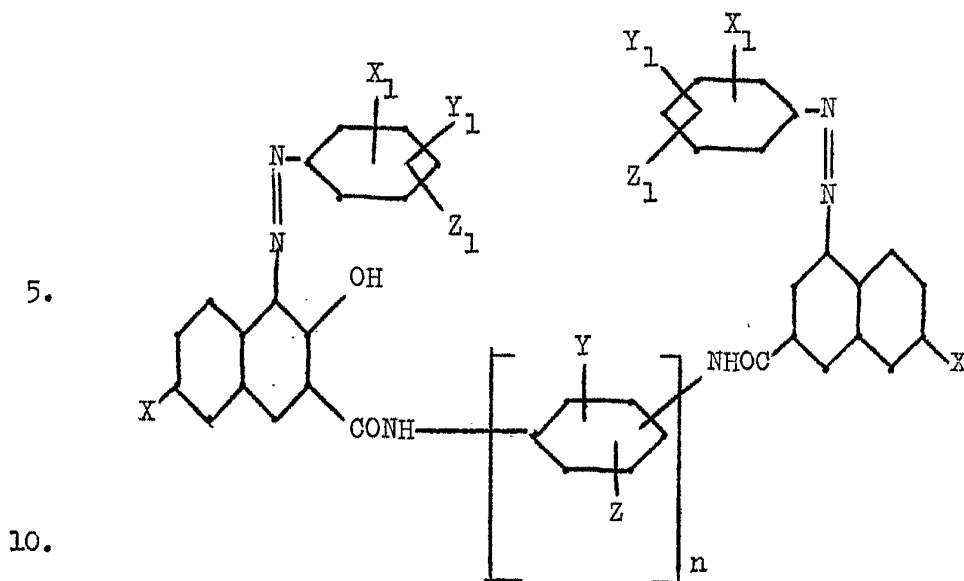
15.



20. Dado que los colorantes de este invento son pigmentos, quedan excluidos, como se comprende, los grupos hidrosolubilizantes, en particular los grupos hidrosolubilizantes ácidos.

Particular interés tienen los colorantes de la fórmula.

379018



donde

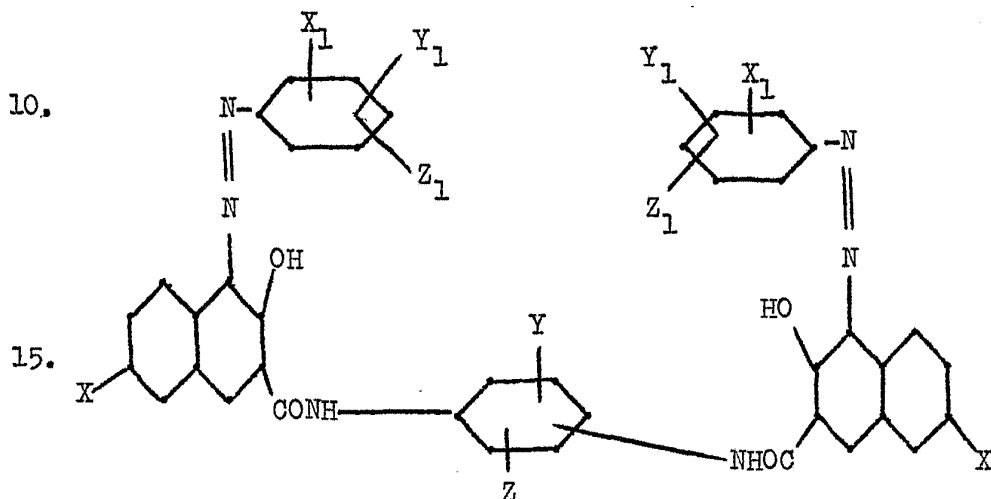
- 15.
- 20.
- 25.
- |               |  |
|---------------|--|
| $X_1$ e $Y_1$ | significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, fenoxilo, nitro, ciano, éster carboxílico, acilamino, sulfona o trifluorometilo; |
| $Z_1$         | significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo o amida carboxílica;   |
| X             | significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alcoxilo, ciano o nitro;   |
| Y             | significa un grupo de éster carboxílico, amida carboxílica, éster sulfónico, amida sulfónica o sulfona;  |



# 379018

Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo o fenoxilo; y

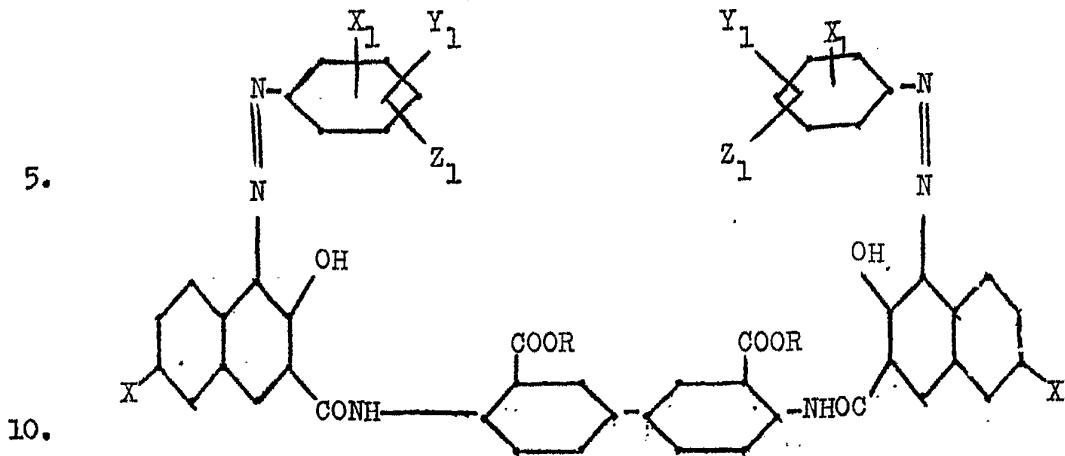
5.  $\underline{n}$  significa el número 1 ó 2, y en particular los de la fórmula



donde

20.  $X_1, Y_1, Z_1, X$  e  $Y$  tienen el significado ya expuesto, o los de la fórmula

379018



15.

donde

X, X<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub> y Z<sub>1</sub> tienen el significado ya expuesto,

mientras que

R significa un grupo de alquilo.

20.

Los ácidos carboxílicos que forman la base de los haluros carboxílicos se obtienen por copulación del compuesto diazoico de una amina (en particular, de una arilamina, por ejemplo un aminobenceno) o aminonaf-talina con un ácido-2,3-hidroxi-naftalin-carboxílico. Como ejemplos de componentes diazoicos, cabe señalar las aminas siguientes:



379018

- anilina,
- 2-, 3- o 4-cloroanilina
- 3,4-dicloroanilina,
- 2,3-dicloroanilina,
- 5. 2,4-dicloroanilina,
- 2,5-dicloroanilina,
- 2,6-dicloroanilina,
- 2,4,5-tricloroanilina,
- 2,4,6-tricloroanilina,
- 10. 2-, 3- o 4-bromoanilina,
- 2,4-dibromoanilina,
- 2,5-dibromoanilina,
- 2-, 3- o 4-metilanilina,
- 2,4-dimetilanilina,
- 15. 2,5-dimetilanilina,
- 2-metil-5-cloroanilina,
- 2-metil-4-cloroanilina,
- 2-metil-3-cloroanilina,
- 2-cloro-5-trifluorometilanilina,
- 20. 2-, 3- o 4-nitroanilina,
- 2,4-dinitroanilina,
- 3-trifluorometilanilina,
- 3,5-bis-trifluorometilanilina,
- 2-cloro-5-trifluorometilanilina,
- 25. 4-cloro-2-nitroanilina,

379018



- 2-cloro-4-nitroanilina,
- 4-metil-2-nitroanilina,
- 4-metil-3-nitroanilina,
- 2,4-dimetil-3-nitroanilina,
- 5. 2-metil-5-nitroanilina,
- 2-etil-5-nitroanilina,
- 2-metil-4-nitroanilina,
- 2-nitro-4-trifluorometilanilina,
- 4-nitro-2-trifluorometilanilina,
- 10. 2- y 4-metoxianilina,
- 3-cloro-4-metoxianilina,
- 2-nitro-4-metoxianilina,
- 2-nitro-4-etoxianilina,
- 2-metoxi-5-nitroanilina,
- 15. 2-metoxi-5-cloroanilina,
- 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina,
- 2-metoxi-5-bencilsulfonilanilina,
- 2-metoxi-5-trifluorometilanilina,
- 2-etilsulfonil-5-trifluorometilanilina,
- 20. éter 2-amino-4-trifluorometil-4'-clorodifenílico,
- éter 2-amino-4-trifluorometil-difenílico,
- éter 2-amino-4-cloro-difenílico,
- éter 2-amino-2',4-dicloro-difenílico,
- éter 2-amino-4,4'-dicloro-difenílico,
- 25. éster metílico de ácido l-aminobencen-2-carboxílico,

379018



- éster etílico de ácido 1-aminobencen-2-carboxílico,  
éster metílico de ácido 1-aminobencen-2-cloro-5-carboxílico,  
éster metílico de ácido 2-amino-5-nitrobenzoico,  
5. éster metílico de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-carboxílico,  
metilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-carboxílico,  
amida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,  
10. 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,  
15. 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,  
2'-cloro-5'-carbometoxianilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,  
3'-cloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,  
2',5'-dicloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,  
20. 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,  
25.

379018



- 3'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,  
2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,  
anilida de ácido 4-carbometoxi-3-aminobenzoico,  
3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminoben-  
5. zoico,  
2',5'-dicloroanilida de ácido 4-carboetoxi-3-aminoben-  
zoico,  
2',4'-diclorofenilamida de ácido 4-aminobenzoico,  
2'-cloro-5'-trifluorometilfenilamida de ácido 4-ami-  
10. nobenzoico,  
3'-trifluorometilfenilamida de ácido 4-amino-3-metil-  
benzoico,  
4'-clorofenilamida de ácido 4-amino-3-metilbenzoico,  
2',5'-diclorofenilamida de ácido 4-amino-3-nitro-  
15. benzoico,  
amida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
metilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
etilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
dimetilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
20. dietilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
fenilamida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
morfolida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
piperidida de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,  
amida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,  
25. metilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,



379018

- etilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,  
dimetilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,  
dietilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,  
fenilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,  
5. N-metil-N-fenilamida de ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,  
amida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,  
metilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,  
dimetilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,  
10. fónico,  
dietilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,  
fenilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,  
dimetilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-sulfónico,  
15. dietilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-sulfónico,  
morfolida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-sulfónico,  
fenilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-5-sulfónico,  
amida de ácido 1-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfónico,  
20. dimetilamida de ácido 1-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfónico,  
fenilamida de ácido 1-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfónico,  
amida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,  
25. metilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,



379018

- dimetilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5- sulfónico,  
fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,  
piperidida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,  
bencilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,  
5. fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-sulfónico,  
N-metil-N-fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-  
sulfónico,  
2'-clorofenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-  
sulfónico,  
10. 4'-clorofenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-5-  
sulfónico,  
2',4'-diclorofenilamida de ácido 1-amino-2-metilben-  
cen-5-sulfónico,  
2'-metil-fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-  
15. 5-sulfónico,  
4'-metil-fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-  
5-sulfónico,  
4'-metoxi-fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-  
5-sulfónico,  
20. 4'-cloro-2'-metilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-  
5-sulfónico,  
4'-cloro-3-metilamida de ácido 1-amino-2-metil-  
bencen-5-sulfónico,  
3'-trifluorometilfenilamida de ácido 1-amino-2-metil-  
25. bencen-5-sulfónico,



379018

- 4'-cloro-2'-metilfenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
- 4'-fenil-fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
5. dimetilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
- diethylamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
- dimetilamida de ácido 1-amino-3-metilbencen-4-sulfónico,
- fenilamida de ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
10. amida de ácido 1-amino-4-metilbencen-5-sulfónico,
- dimetilamida de ácido 1-amino-4-metilbencen-5-sulfónico
- amida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,
- metilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,
- dimetilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,
15. fenilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,
- 4'-metilfenilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-4-sulfónico,
- amida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfónico,
- dimetilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfónico,
20. fenilamida de ácido 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfónico,
- amida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-4-sulfónico,
- dimetilamida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-4-sulfónico,
- fenilamida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-4-sulfónico,
- amida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-5-sulfónico,
25. dimetilamida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-5-sulfónico,

379018



- fenilamida de ácido 1-amino-2-fenoxibencen-5-sulfónico,  
amida de ácido 1-aminobencen-2,4-disulfónico,  
dimetilamida de ácido 1-aminobencen-2,4-disulfónico,  
amida de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,  
5. dimetilamida de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,  
fenilamida de ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico  
1-aminonaftalina,  
1-amino-4-fenoxinaftalina,  
1-amino-8-cloronaftalina,  
10. amida de ácido 1-aminonaftalin-3-sulfónico,  
metilamida de ácido 1-aminonaftalin-3-sulfónico,  
dimetilamida de ácido 1-aminonaftalin-3-sulfónico,  
fenilamida de ácido 1-aminonaftalin-3-sulfónico,  
amida de ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico,  
15. metilamida de ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico,  
dimetilamida de ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico,  
fenilamida de ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico,  
amida de ácido 1-aminonaftalin-5-sulfónico,  
dimetilamida de ácido 1-aminonaftalin-5-sulfónico,  
20. fenilamida de ácido 1-aminonaftalin-5-sulfónico,  
amida de ácido 1-aminonaftalin-6-sulfónico,  
amida de ácido 1-aminonaftalin-7-sulfónico,  
2-aminonaftalina,  
amida de ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,  
25. dimetilamida de ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,



379018

- fenilamida de ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico,  
amida de ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,  
fenilamida de ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,  
amida de ácido 2-aminonaftalin-7-sulfónico,  
5. amida de ácido 2-aminonaftalin-8-sulfónico,  
amida de ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico,  
amida de ácido 2-aminonaftalin-6,8-disulfónico,  
1-aminoantraquinona y  
2-aminoantraquinona.
10. 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,  
15. el triclорuro de fósforo o el pentabromuro de fósforo, oxihaluros de fósforo y, preferentemente, con cloruro de tionilo.
- El tratamiento con estos agentes halogenadores de los ácidos se efectúa de conveniencia en disolventes orgánicos indiferentes, como dimetilformamida,  
20. clorobencenos, (por ejemplo, monoclorobenceno o diclorobenceno), tolueno, xileno o nitrobenzeno, en el caso de los cinco últimos eventualmente con adición de dimetilformamida.
25. Para la preparación de los haluros de ácido

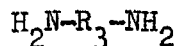


# 379018

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

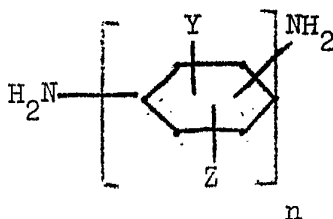
Los haluros carboxílicos de colorante azoico obtenidos se condensan con diaminas de la fórmula

10.



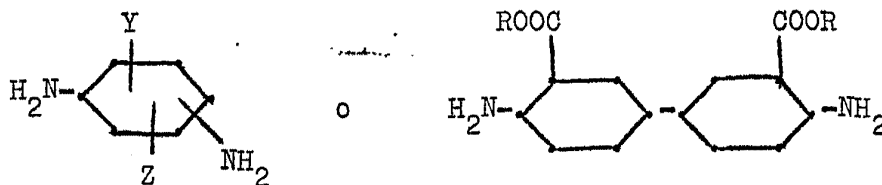
preferentemente con las de la fórmula

15.



y en particular con las de las fórmulas

20.



25.

(en estas fórmulas,  $\text{R}_3$ , Y, Z,  $\underline{n}$  y R tienen el mismo significado que se ha expuesto antes).



379018

A título de ejemplo, cabe citar las diaminas siguientes:

- éster metílico de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 3,5-diamino-benzoico,
5. éster butílico de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- éster fenílico de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- éster 4'-clorofenílico de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- éster 2',4'-diclorofenílico de ácido 3,5-diamino-benzoico,
10. éster 2',4',5'-triclorofenílico de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- éster metílico de ácido 4-cloro-3,5-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 4-cloro-2,5-diamino-benzoico,
- éster propílico de ácido 4-cloro-3,5-diamino-benzoico,
15. éster fenílico de ácido 4-cloro-3,5-diamino-benzoico,
- éster metílico de ácido 4-metil-3,5-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 4-metil-3,5-diamino-benzoico,
- éster fenílico de ácido 4-metil-3,5-diamino-benzoico,
- éster 4'-metil-fenílico de ácido 4-metil-3,5-diamino-benzoico,
20. éster metílico de ácido 4-metoxi-3,5-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 4-metoxi-3,5-diamino-benzoico,
- éster isopropílico de ácido 4-metoxi-3,5-diamino-benzoico,
25. éster fenílico de ácido 4-metoxi-3,5-diamino-benzoico,

379018



- éster ciclohexílico de ácido 4-metoxi-3,5-diamino-benzóico,
- éster metílico de ácido 4-fenoxi-3,5-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 4-fenoxi-3,5-diamino-benzoico,
5. éster beta-naftílico de ácido 3,6-diamino-benzoico,
- éster metílico de ácido 2-cloro-3,5-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 2-cloro-3,5-diamino-benzoico,
- éster metílico de ácido 2,5-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 2,5-diamino-benzoico,
10. éster fenílico de ácido 2,5-diamino-benzoico,
- éster metílico de ácido 4-cloro-2,5-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 4-cloro-2,5-diamino-benzoico,
- éster butílico de ácido 4-cloro-2,5-diamino-benzoico,
- éster ciclohexílico de ácido 4-cloro-2,5-diamino-benzóico,
15. éster metílico de ácido 4-metil-2,5-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 4-metil-2,5-diamino-benzoico,
- éster fenílico de ácido 4-metil-2,5-diamino-benzoico,
- éster metílico de ácido 2,5-diamino-bencen-1,4-dicarboxílico,
20. éster etílico de ácido 2,5-diamino-bencen-1,4-dicarboxílico,
- éster propílico de ácido 2,5-diamino-bencen-1,4-dicarboxílico,
25. éster metílico de ácido 2,6-diamino-bencen-1,4-dicarboxílico,

379018



- éster etílico de ácido 2,6-diamino-bencen-1,4-dicarboxílico,
- éster metílico de ácido 2,4-diamino-benzoico,
- éster etílico de ácido 2,4-diamino-benzoico,
5. éster propílico de ácido 2,4-diamino-benzoico,
- éster metílico de ácido 4,4'-diamino-difenil-dicarboxílico,
- éster etílico de ácido 4,4'-diamino-difenil-dicarboxílico,
10. éster propílico de ácido 4,4'-diamino-difenil-dicarboxílico,
- éster butílico de ácido 4,4'-diamino-difenil-dicarboxílico,
- amida de ácido 3,5-diamino-benzoico,
15. metilamida de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- etilamida de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- fenilamida de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- anilida de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- (4'-metoxi)-anilida de ácido 3,5-diamino-benzoico,
20. (2',5'-dicloro)-anilida de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- (4'-cloro)-anilida de ácido 3,5-diamino-benzoico,
- anilida de ácido 4-cloro-3,5-diamino-benzoico,
- anilida de ácido 4-metil-3,5-diamino-benzoico,
- anilida de ácido 4-metoxi-3,5-diamino-benzoico,
25. anilida de ácido 4-fenoxi-3,5-diamino-benzoico,



379018

- amida do ácido 2,5-diamino-benzoico,  
metilamida de ácido 2,5-diamino-benzoico,  
etilamida de ácido 2,5-diamino-benzoico,  
anilida de ácido 2,5-diamino-benzoico,
5. anilida de ácido 4-cloro-2,5-diamino-benzoico,  
anilida de ácido 4-metil-2,5-diamino-benzoico,  
anilida de ácido 2,5-diaminobencen-1,4-dicarboxílico,  
3,5-diamino-fenilmetilsulfona,  
3,5-diamino-difenilsulfona,
10. 2,5-diamino-fenilmetilsulfona,  
2,5-diamino-feniletilsulfona,  
2,5-diamino-difenilsulfona,  
éster metílico de ácido 3,5-diamino-bencensulfónico,  
éster etílico de ácido 3,5-diamino-bencensulfónico,
15. éster fenílico de ácido 3,5-diamino-bencensulfónico,  
éster metílico de ácido 2,5-diamino-bencensulfónico,  
éster etílico de ácido 2,5-diamino-bencensulfónico,  
éster fenílico de ácido 2,5-diamino-bencensulfónico,  
anilida de ácido 3,4-diamino-bencensulfónico,
20. (3'-trifluorometil)-anilida de ácido 3,4-diamino-  
bencensulfónico,  
amida de ácido 3,5-diamino-bencensulfónico,  
metilamida de ácido 3,5-diamino-bencensulfónico,  
etilamida de ácido 3,5-diamino-bencensulfónico,
25. dimetilamida de ácido 3,5-diamino-bencensulfónico,



379018

- dietilamida de ácido 3,5-diamino-bencensulfónico,  
fenilamida de ácido 3,5-diamino-bencensulfónico,  
amida de ácido 2,5-diamino-bencensulfónico,  
metilamida de ácido 2,5-diamino-bencensulfónico,  
5. etilamida de ácido 2,5-diamino-bencensulfónico,  
dimetilamida de ácido 2,5-diamino-bencensulfónico,  
fenilamida de ácido 2,5-diamino-bencensulfónico  
2-(4'-metil)-fenilsulfonil-1,4-diaminobenceno.

- La condensación entre los haluros de ácido  
10. carboxílico del tipo indicado antes y las aminas  
se efectúa convenientemente en medio anhidro. En estas  
condiciones, la condensación se desarrolla por lo ge-  
neral con sorprendente facilidad, aún a temperaturas  
que se hallan en el intervalo de ebullición de los di-  
15. solventes orgánicos normales, como el tolueno, el mono-  
clorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno,  
el nitrobenzono y similares. Para acelerar la reacción,  
se recomienda en general emplear un agente aceptor de  
ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina.  
20. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y  
en parte amorfos, y la mayoría de las veces se consi-  
guen con muy buen rendimiento y en estado puro. Es con-  
veniente segregar antes los cloruros de ácido obtenidos  
de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede  
25. renunciarse sin perjuicio a la segregación de los clo-  
ruros de ácido y efectuarse la condensación a continua-

379018



ción inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.

- Los nuevos colorantes constituyen valiosos pigmentos, que, en forma finamente dividida, pueden emplearse para pigmentar material orgánico de peso molecular alto; por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres, acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, en particular resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos, pilicarbonatos, poliolefinas, como polietileno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, ésteres de ácido poliacrílico, goma, caseína, silicona y resinas de silicona, individualmente o en sus mezclas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Para ello es indiferente que dichos compuestos de peso molecular alto se hallen en forma de masas plásticas, de fusiones o de soluciones para hilar, barnices o tintas para estampar. Según la finalidad de empleo, resulta ventajoso utilizar los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados.
- 20.

- En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes significan porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 25.



379018

Ejemplo 1

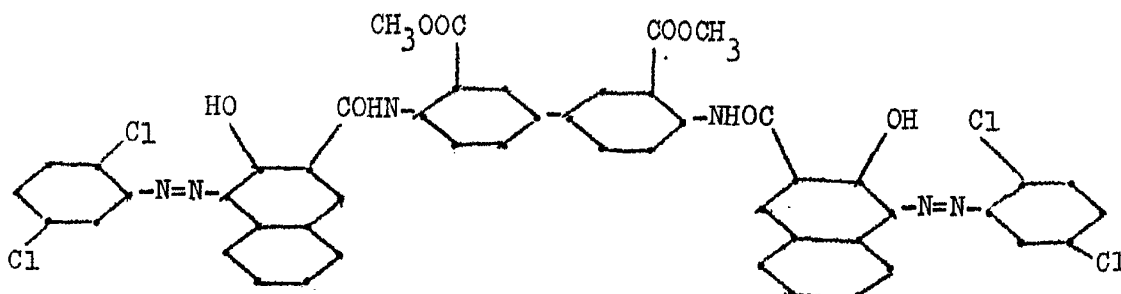
En 150 volúmenes de diclorobenceno, se tratan a temperatura de 110 a 120°, con 15 partes de cloruro de tionilo y durante 3 horas, 36,1 partes del colorante, que se obtiene por copulación de 2,5-dicloroanilina, diazoada, con ácido 2,3-hidroxinaftoico. El cloruro de ácido de colorante que después del enfriamiento cristaliza en agujas rojas brillantes se separa por filtración, se lava con benceno y a continuación con éter de petróleo y se seca en vacío a 40-45°. Se obtienen alrededor de 34 partes del cloruro, lo que corresponde al 89,7 % de la teoría.

7,6 partes del cloruro de ácido de colorante obtenido antes se agitan en 250 partes de o-diclorobenceno y, a la temperatura del ambiente, se añade una solución de 3,0 partes de éster dimetílico de ácido 4,4'-diamino-difenil-3,3'-dicarboxílico en 100 partes de o-diclorobenceno y 0,2 partes de piridina. Luego se calienta a 140-145° en el curso de 2 horas y se agita a dicha temperatura por 6 horas. A continuación se deja enfriar hasta 100° C, se filtra y se lava con o-diclorobenceno a 120°, hasta que el filtrado sale incoloro. A continuación se lava con metanol y, por último, con agua caliente. Después de secar en vacío a 90-100°, se obtienen 9,5 partes (lo que corresponde al 96,4 %

379018



de la teoría) de un pigmento anaranjado, de la fórmula



10. Introduciéndolo por laminación en cloruro de polivinilo, se obtienen con este pigmento tinturas anaranjadas, brillantes e intensas, de excelentes solidez a la migración y a la luz.

15. El éster dimetílico de ácido 4,4'-diaminofenil-3,3'-dicarboxílico empleado en este ejemplo puede obtenerse así:

20. Se enfrían hasta 0° 200 partes de monohidrato de ácido sulfúrico y, agitando y a 0-5°, se introducen 54,4 partes de ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dicarboxílico. Se produce primeramente una solución y al cabo de breve tiempo el sulfato se precipita en cristales grises. Sin refrigeración externa, se hacen afluir a la papilla cristalina, fácilmente agitable, 200 partes de metanol,



379018

- de tal manera que la mezcla, que se calienta con rapidez, hierva justamente en reflujo. A continuación se hierve en reflujo y agitando por 14 horas. Se enfría luego hasta la temperatura del ambiente la mezcla reaccional fluida, se
5. la vierte en 500 partes de hielo y, a 0°, se la neutraliza a pH 7 con lejía de sosa. Después se ajusta a pH 10 con solución de carbonato sódico al 10 %, se filtra, se lava el precipitado con agua fría, hasta neutralidad, y se le seca a 60-70° y en vacío. De este modo se obtienen
10. 54 partes (o sea el 90 % de la teoría) de éster dimetílico de ácido 4,4'-diamino-fenil-3,3'-dicarboxílico, en forma de polvo de color beige claro, con punto de fusión de 187-190°. Después de recristalización inmediata en metanol, se obtiene un compuesto en forma de agujetas de color amarillo pálido y punto de fusión 190-191°.
- 15.

- La tabla que sigue contiene otros colorantes pigmentarios que pueden obtenerse, por la vía que se ha indicado, si se copulan las bases diazoicas reseñadas en la columna I con ácido 2,3-hidroxinaftoico, se convierten
20. los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenidos en sus cloruros de ácido y se condensan éstos con las diaminas indicadas en la columna II. La columna III señala el matiz de las hojas de cloruro de polivinilo teñidas con los pigmentos.

379018



	I	II	III
	1 2,5-dicloroanilina	éster dietílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	aranjado amarillento
	2 "	éster dibutílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	"
5.	3 2,4,5-tricloroanilina	éster dimetílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	escarlata
	4 "	éster dietílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	anaranjado rojizo
10.	5 "	éster dibutílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	anaranjado
	6 2,4-dicloroanilina	éster dimetílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	rojo amarillento
15.	7 "	éster dietílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	rojo
	8 2,4,6-tricloroanilina	éster dimetílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	rojo
20.	9 2,5-dibromoanilina	éster dimetílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	anaranjado rojizo
	10 2-cloro-5-trifluorometilanilina	éster dimetílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	anaranjado amarillento

379018



	I	II	III
	11 2-cloro-5-tri- fluorometilani- lina	éster dibutílico de ácido bencidin-3,3'- dicarboxílico	anaranjado
	12 4-cloro-3-tri- fluorometilani- lina	éster dibutílico de ácido bencidin-3,3'- dicarboxílico	"
5.	13 4-trifluorome- til-2-nitro- anilina	"	anaranjado amarillento
	14 2-trifluorome- til-4-nitro-a- nilina	"	escarlata
10.	15 éster 4-trifluo- rometil-2-amino- 4'-cloro-difení- lico	"	anaranjado
	16 2-metil-5-clo- roanilina	éster dibutílico de ácido bencidin,3,3'- dicarboxílico	rojo
15.	17 "	éster dimetílico de ácido bencidin-3,3'- dicarboxílico	"
	18 2-metil-3-clo- roanilina	"	"
	19 5-nitro-2-me- toxianilina	"	rojo azulado
20.	20 4-trifluorome- til-2-aminoben- cen-1-etilsul- fona	"	amarillo ana- ranjado
	21 dicloroanilina	éster etílico de ácido 2,5-diamino- benzoico	anaranjado



379018

	I	II	III
	22 2-cloro-5-trifluorometilanilina	éster etílico de ácido 2,5-diamino-benzoico	escarlata
	23 2-metil-3-cloroanilina	"	rojo
5.	24 2-metil-4-cloroanilina	"	"
	25 5-nitro-2-metoxianilina	éster metílico de ácido 2,5-diaminobenzoico	"
	26 2-nitro-4-trifluorometilanilina	"	"
10.	27 2,5-dicloroanilina	éster metílico de ácido 3,5-diaminobenzoico	escarlata
	28 2,4,5-tricloroanilina	"	"
15.	29 2-cloro-5-trifluorometilanilina	"	rojo amarillento
	30 2-nitro-4-trifluorometilanilina	"	anaranjado
	31 4-trifluorometil-2-aminobencen-1-metilsulfona	"	amarillo anaranjado
20.	32 2-metil-3-cloroanilina	éster metílico de ácido 3,5-diaminobenzoico	escarlata
	33 2,4-dicloroanilina	"	rojo
	34 5-nitro-2-metoxianilina	"	"



379018

	I	II	III
	35 2,4-dicloroanilina	éster etílico de ácido 3,5-diaminobenzoico	rojo
5.	36 2,4,5-tricloroanilina	"	escarlata
	37 2-cloro-5-trifluorometilanilina	"	rojo anaranjado
	38 4-trifluorometil-2-nitroanilina	"	anaranjado
10.	39 2,5-dicloroanilina	éster metílico de ácido 4-metil-3,5-diaminobenzoico	rojo escarlata
	40 2,4,5-tricloroanilina	"	rojo
	41 2,4-dicloroanilina	"	"
15.	42 éter 4-trifluorometil-2-amino-4'-cloro-difenílico	"	escarlata
	43 2-cloro-5-trifluorometilanilina	"	anaranjado
20.	44 2,5-dicloroanilina	éster etílico de ácido 4-metil-3,5-diaminobenzoico	escarlata
	45 "	éster butílico de ácido 4-metil-3,5-diaminobenzoico	escarlata
25.	46 "	éster fenílico de ácido 4-metil-3,5-diaminobenzoico	rojo

379018



	I	II	III
	47 2,5-dicloroanilina	éster etílico de ácido 4-cloro-3,5-diaminobenzoico	rojo amarillento
	48 "	éster etílico de ácido 4-metoxi-3,5-diaminobenzoico	rojo azulado
5.	49 2,5-dicloroanilina	éster etílico de ácido 4-cloro-2,5-diaminobenzoico	anaranjado
	50 "	éster etílico de ácido 4-metil-2,5-diaminobenzoico	escarlata
10.	51 "	éster dietílico de ácido 2,5-diaminobenzen-1,4-dicarboxílico	anaranjado
	52 "	éster dietílico de ácido 2,6-diaminobenzen-1,4-dicarboxílico	"
15.	53 2,4,5-tricloroanilina	anilida de ácido 4-metil-3,5-diaminobenzoico	escarlata
	54 2-nitro-4-cloroanilina	"	rojo azulado
20.	55 2-amino-4-trifluorometilbencen-etilsulfona	"	anaranjado
	56 éster 4-trifluorometil-2-amino-4'-cloro-difenílico	"	escarlata brillante

379018



	I	II	III
	57 2,5-dicloroanilina	anilida de ácido 4-metoxi-3,5-diaminobenzoico	rojo
5.	58 "	4'-cloroanilida de ácido 4-cloro-3,5-diaminobenzoico	escarlata
	59 "	anilida de ácido 2,5-diaminobenzoico	rojo
10.	60 "	4'-cloroanilida de ácido 2,5-diaminobenzoico	rojo
	61 anilina	anilida de ácido 3,5-diaminobenzoico	anaranjado brillante
15.	62 2,4,5-tricloroanilina	(4'-metoxi)-anilida de ácido 3,5-diaminobenzoico	"
	63 "	(2',5'-cloro)-anilida de ácido 3,5-diaminobenzoico	anaranjado
20.	64 "	(4'-cloro)-anilida de ácido 3,4-diaminobenzoico	escarlata
	65 2,4,5-tricloroanilina	(3'-trifluorometil)-anilida de ácido 3,4-diaminobenzenosulfónico	escarlata
25.	66 4-trifluorometil-2-nitroanilina	(2',5'-dicloro)-anilida de ácido 3,5-diaminobenzoico	amarillo anaranjado

379018



	I	II	III
	67 4-trifluorometil- 2-nitro-anilina	anilida de ácido 3,5-diamino-ben- zoico	amarillo anaranjado
5.	68 éster metílico de ácido 4-me- til-3-aminoben- zoico	"	escarlata
	69 "	(2',5'-dicloro)- anilida de ácido 3,5-diamino-ben- zoico	"
10.	70 "	(4'-metoxi)-ani- lida de ácido 3,5- diamino-benzoico	anaranjado brillante
	71 "	(4'-cloro)-anili- da de ácido 3,4- diamino-benzoico	rojo
15.	72 éster (4'-metil)- fenílico de áci- do 4-metil-3-ami- no-benzoico	(2',5'-dicloro)- anilida de ácido 3,5-diamino-ben- zoico	anaranjado brillante
	73 éster beta-naftí- lico de ácido 4- metil-3-aminoben- zoico	anilida de ácido 3,5-diamino-ben- zoico	escarlata
20.	74 "	éster metílico de ácido 4-metil-3,5- diaminobenzoico	rojo azulado
	75 éster (4'-metil)- fenílico de áci- do 4-metil-3-ami- nobenzoico	"	rojo azulado brillante
25.			

379018



	I	II	III
5.	76 éster metílico de ácido 4-metil-3-aminobenzoico	éster metílico de ácido 4-metil-3,5-diaminobenzoico	escarlata
	77 2,5-dicloroanilina	diamida de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	anaranjado
	78 2,4,5-tricloroanilina	"	pardo amarillento
10.	79 éster metílico de ácido 4-metiloxi-3-aminobenzoico	diamida de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	rojo
	80 2-cloro-5-trifluorometil-anilina	amida de ácido 3,5-diamino-benzoi- zo	anaranjado
15.	81 "	anilida de ácido 2,5-diamino-ben- zoico	escarlata
	82 2,5-dicloroanili- na	dimetilamida de ácido 2,5-diamino- benzoico	rojo
20.	83 "	amida de ácido 3,5- diamino-bencensulfó- nico	escarlata
	84 "	metilamida de ácido 3,5-diamino-bencen- sulfónico	"
25.	85 "	anilida de ácido 3,5- diamino-bencensulfó- nico	"
	86 2,4,5-tricloroanilina	éster beta-naftílico de ácido 3,5-diami- nobenzoico	anaranjado rojizo

3790



	I	II	III
87	2,4,5-tricloroanilina	2',4',5'-tricloroanilida de ácido 3,5-diaminobenzoico	anaranjado rojizo
88	4-trifluorometil-2-nitroanilina	2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 3,5-diaminobenzoico	amarillo anaranjado
89	"	2',4',5'-tricloroanilida de ácido 3,5-diaminobenzoico	"

5.

10.

Ejemplo 2

15.

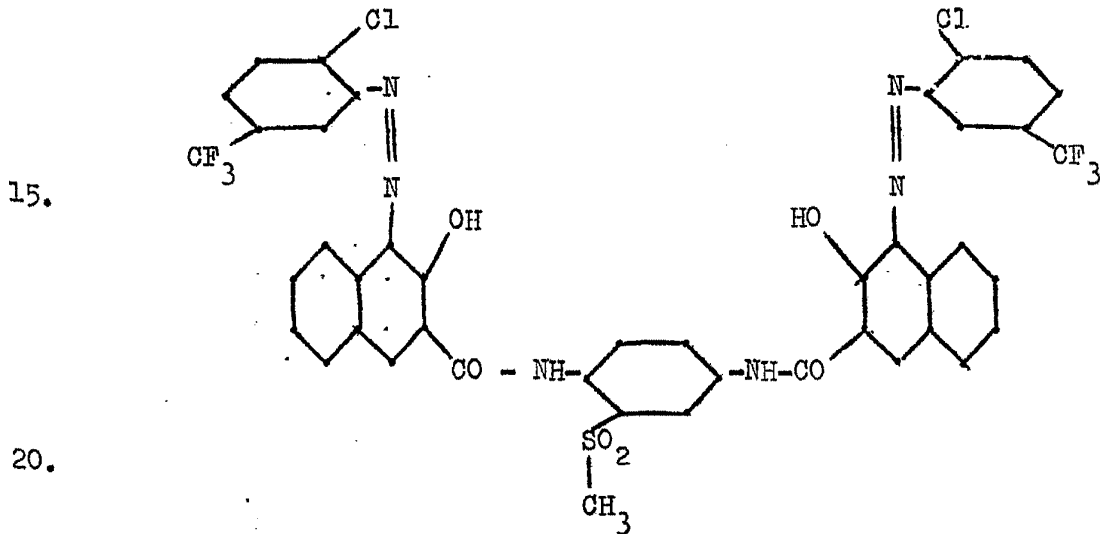
20.

Se calientan a 130-140° durante 30 minutos, en 200 volúmenes de clorobenceno y con 7,1 volúmenes de cloruro de tionilo, 19,8 partes del ácido carboxílico de colorante que se obtiene por copulación de trifluoruro 3-amino-4-cloro-benzoico, diazoado, con ácido 2,3-hidroxinaftoico. La solución que así resulta se deja luego enfriar, lo que hace que cristalice en agujas el cloruro carboxílico de colorante. Por filtración y secado en vacío se obtienen 15,1 partes.

379018



- 4,13 partes de este cloruro se calientan a 130-140° durante 12 horas en 150 volúmenes de o-diclorobenceno, con 1,3 partes del diclorhidrato de 2-metilsulfonil-1,4-diaminobenceno y 1,4 volúmenes de trietilamina,
5. Se obtiene un pigmento finamente cristalino, que se separa por filtración en caliente, se lava con o-diclorobenceno caliente, con metanol y con agua y se seca. Este pigmento tiñe el cloruro de polivinilo con matiz rojo amarillento, de muy buena solidez a la migración y buena solidez a la luz. El pigmento tiene la fórmula:
- 10.





379018

La tabla que sigue contiene otros colorantes pigmentarios que pueden prepararse, por la vía que se ha indicado, si se copulan las bases diazoicas reseñadas en la columna I con ácido 2,3-hidroxinaftoico, se convierten los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenidos en sus cloruros de ácido y se condensan éstos con las diaminas citadas en la columna II. La columna III indica el matiz de las hojas de cloruros de polivinilo teñidas con los pigmentos.

	I	II	III
10.	1 2,5-dicloro-1-aminobenceno	2-metilsulfonil-1,4-diaminobenceno	escarlata
	2 2,4,5-tricloro-1-aminobenceno	"	anaranjado parduzco
15.	3 2-cloro-4-metilsulfonil-1-diaminobenceno	"	escarlata
	4 2-etilsulfonil-5-trifluorometil-1-aminobenceno	"	anaranjado
20.	5 2-metoxi-5-bencil-sulfonil-1-aminobenceno	"	escarlata
	6 éster metílico de ácido 4-metil-3-aminobenzoico	2-(4'-metil)-fenilsulfonil-1,4-diaminobenceno	anaranjado

379018



	I	II	III
5.	7 éster beta-naftílico de ácido 4-metil-3-aminobenzoico	2-(4'-metil)-fenilsulfonil-1,4-diaminobenceno	anaranjado
	8 2,4,5-tricloro-1-aminobenceno	"	rojo anaranjado
	9 2,5-dicloro-1-aminobenceno	"	escarlata
10.	10 2-cloro-5-trifluorometilanilina	"	anaranjado
	11 4-trifluorometil-2-nitroanilina	"	pardo

15.

Ejemplo 3

La tabla que sigue contiene otros colorantes pigmentarios que pueden prepararse, por la vía que se ha indicado, si se copulan las bases diazoicas re-

20. señadas en la columna I con el ácido 2,3-hidroxinaftoico indicado en la columna II, se convierten los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenidos en sus cloruros de ácido y se condensan éstos con las dia-

25. minas indicadas en la columna III. La columna IV indica el matiz de las hojas de cloruro de polivinilo teñidas con los pigmentos.

379018



	I	II	III	IV
5.	1 2,5-dicloroanilina	ácido 6-bromo-2,3-hidroxinaftoico	éster metílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	escarlata
	2 "	ácido 6-metoxi-2,3-hidroxinaftoico	éster dietílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	rojo
10.	3 "	"	anilida de ácido 2,5-diaminobenzoico	burdeos
	4 "	ácido 6-nitro-2,3-hidroxinaftoico	éster dimetílico de ácido bencidin-3,3'-dicarboxílico	rojo
15.	5 "	ácido 6-ciano-2,3-hidroxinaftoico	"	"

# 379018

## REIVINDICACIONES

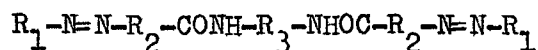
=====

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 6360/69 del 25 de Abril de 1.969 y 18333/69 del 9 de Diciembre de 1.969.

5.

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

10.



en la que

$R_1$  significa un radical arílico;

$R_2$  significa un radical hidroxinaftalínico

15.

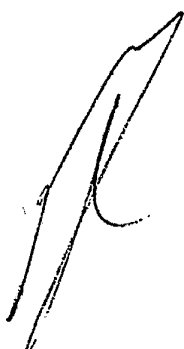
en el que el grupo azoico, el grupo hidroxílico y el grupo -CO- se hallan en posición 1,2,3 o el radical de un compuesto cetometilénico enolizado o enolizable; y

$R_2$  significa un radical fenilénico o difenilénico

20.

que contiene un grupo, a lo menos, de éster carboxílico, amida carboxílica, éster sulfónico, amida sulfónica o sulfona,

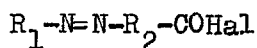
caracterizado por condensarse en la relación molar 2 : 1



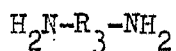


# 379018

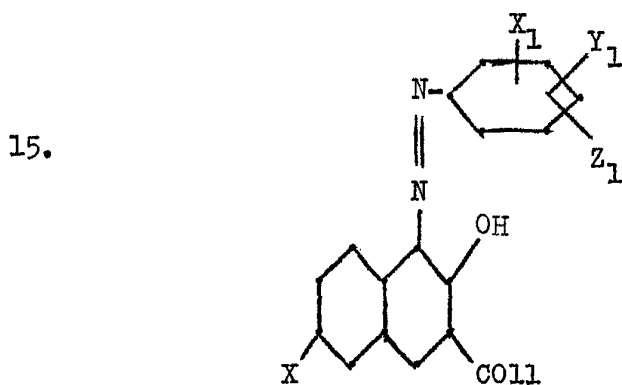
un haluro carboxílico de colorante azoico de la fórmula



5. comuna diamina de la fórmula



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



en la que

25.  $X_1$  e  $Y_1$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, fenoxilo, nitro, ciano, éster carboxílico, acilamino, sulfona o trifluorometilo;

significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo o amida carboxílica; y

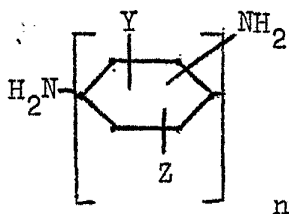
379018



X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alcoxilo, ciano o nitro.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse una diamina de la fórmula

10.



15.

en la que

Y significa un grupo de éster carboxílico, amida carboxílica, éster sulfónico, amida sulfónica o sulfona;

20.

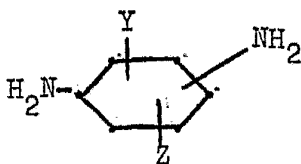
Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo o fenoxilo;

y

n significa el número 1 ó 2.

25.

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



en la que

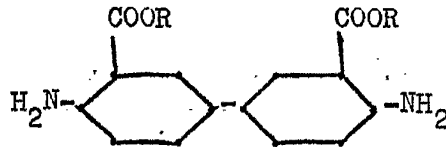
379018



Y y Z tienen el significado que ya se ha expuesto.

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

5.



10. en la que

R significa un grupo alquílico.

6.- Procedimiento para la preparación de pigmentos disazoicos.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20.

Madrid, a 24 de Abril de 1.970

P. a.

JAIMES IERN

Firmado: ROQUE SANZ HERRERO

mpc.