

Cas 6802/E



SECCION TECNICA	_____
CLASIFICACION I.P.C.	_____
CLASE <u>C.09</u>	_____
SUBCLASE <u>B</u>	_____

381234

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 364.470 por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS AZOICOS INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en Basilea (Suiza),

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Del ácido 6-nitro-2,3-hidroxinaftoico se derivan valiosos pigmentos azoicos (vease la solicitud de patente española nº 364.470, caso 6407/E). A causa de la difícil asequibilidad del ácido 6-nitro-2,3-hidroxinaftoico, para cuya preparación se necesitan cinco etapas de proceso (véase PB-Bericht 70 428, pág. 7.359), estos pigmentos resultan económicamente muy desfavorables.

5.

10.

Ahora bien, la preparación de los colorantes que se derivan del ácido 6-nitro-2,3-hidroxinaftoico

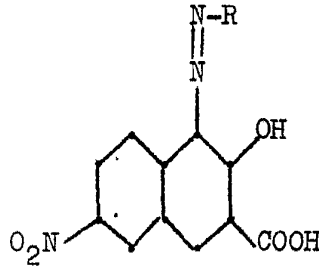


381234

puede simplificarse considerablemente si los ácidos nitro-azocromogencarboxílicos de la fórmula

5.

(1)

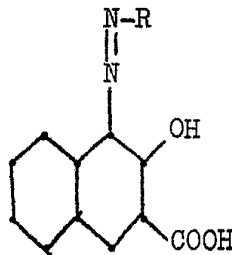


en la que

10. R significa el radical de un componente diazoico, necesarios como productos intermedios, no se preparan como hasta ahora por reacción con el ácido 6-nitro-2,3-hidroxinaftoico de una amina diazoada, sino por nitración de un ácido azocromogencarboxílico de la fórmula

15.

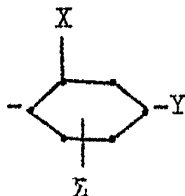
(2)



20.

En calidad de materias de partida se emplean preferentemente los ácidos azocromogencarboxílicos de la fórmula (2) en que R significa un radical bencénico, de preferencia uno de la fórmula

381234



5. en la que
- X, Y y Z significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, ariloxilo, nitro, ciano, trifluorometilo, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, éster de ácido sulfónico o amida de ácido sulfónico,
10. La nitración se efectúa preferentemente con ácido nítrico concentrado. Para este fin es conveniente disolver el ácido azocromogencarboxílico en un diluyente (de preferencia, ácido sulfúrico concentrado). En lugar del ácido sulfúrico, puede emplearse también un disolvente orgánico inerte (por ejemplo, nitrobencono u o-diclorobenceno). La concentración del ácido nítrico se sitúa ventajosamente entre 60 y 98 % y se emplea de conveniencia una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, por ejemplo una mezcla que contenga alrededor de 2 partes de ácido sulfúrico por 1 parte de ácido nítrico. Pero en general la nitración se desarrolla con mejor resultado si la concentración del ácido nítrico en la mezcla de nitración y reacción no es
- 15.
- 20.
- 25.

381234



- demasiado alta. Así, de preferencia, el ácido azocromogencarboxílico que se ha de nitrar se deposita en el diluyente en la relación aproximada de 1:10 a 1:50 y se trata con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico
5. en la relación de 1:10 a 1:100. Las relaciones de concentración más favorables deben tantearse de un caso a otro y dependen también de las demás condiciones de la reacción y de la estructura de los colorantes. Se emplea convenientemente un pequeño exceso sobre la cantidad necesaria
10. teóricamente de ácido nítrico. La temperatura de reacción se halla con ventaja por debajo de 20°C, y de conveniencia se actúa a temperaturas entre -10 y +10° C. Se recomienda por lo tanto que el ácido nítrico se añada despacio.
- La elaboración final del ácido nitroazocromogencarboxílico se efectúa convenientemente por vertimiento de la mezcla reaccional en agua o hielo, con lo que el compuesto nitro se precipita en forma cristalina y puede ser aislado por filtración. Sin más purificación, se le puede emplear para la preparación de colorantes.
- 15.
20. En el Ejemplo que sigue, mientras no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

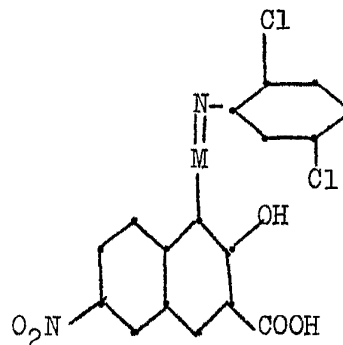
381234



EJEMPLO

- 72,2 partes del ácido cromogencarboxílico que se obtiene por copulación de 2,5-dicloroanilina, diazoada, con ácido 2-hidroxi-3-naftoico se disuelven en forma seca y pulverulenta, a -10° , en 1500 volúmenes de ácido sulfúrico al 96% y se trata la solución con 14,6 volúmenes de ácido nítrico al 65% en 500 volúmenes de ácido sulfúrico al 96%, durante 3 horas. La solución de color morado rojizo se mantiene en agitación durante 2 horas a temperatura de -10° y luego se vierte en 5000 partes de hielo. Se segregan cristales en forma de agujas groseras, que se agitan durante 18 horas a la temperatura del ambiente y luego se filtran por succión y se exinan del ácido lavándolos con 10 000 volúmenes de agua caliente y 2000 volúmenes de alcohol. Después de secar en vacío a temperatura de 60 a 70° , se obtienen 80,1 partes del ácido nitro-azocromogencarboxílico de la fórmula

20.



25.

- 6 381234



en forma de un polvo cristalino rojo.

Este ácido azocromogencarboxílico puede convertirse con cloruro de tionilo en el cloruro de ácido, y este último se puede condensar con 4-benzoilamino-1-aminobenceno para obtener un colorante pigmentario de color rojo burdeos. Este colorante pigmentario resulta, a juzgar por los hallazgos colorísticos y de espectrografía infrarroja, idéntico estructuralmente al colorante pigmentario que se ha sintetizado a partir de ácido 6-nitro-2,3-hidroxinaftoico.

Igualmente bien, transcurre la nitración si, en lugar del ácido azocromogencarboxílico empleado en el primer párrafo, se emplea un ácido azocromogencarboxílico obtenido por copulación con ácido 2,3-hidroxinaftoico de una de las aminas siguientes:

2,4,5-tricloroanilina,

2-cloro-5-trifluorometilanilina,

2-metoxi-4-nitroanilina,

2-carbometoxianilina,

2-metil-5-carbometoxianilina,

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

dimetilamida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,

éster 4'-clorofenílico de ácido 4-cloro-3-aminobenzenosulfónico,



381234

éster metílico de ácido 4-cloro-3-aminobencen-
sulfóni

2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metil-3-aminobencen-
sulfónico y

5. benzotrifluoruro de 3-amino-4-etilsulfona.

El ácido nitroazocromogencarboxílico así
obtenido puede igualmente convertirse con cloruro de
tionilo en el cloruro de ácido y condensarse con las
bases siguientes:

10. 4-benzoilamino-1-aminobenceno,
4-(4'-metil-benzoilamino)-1-aminobenceno,
4-(4'-metoxi-benzoilamino)-1-aminobenceno,
4-(4'-fenil-benzoilamino)-1-aminobenceno,
4-(2',4'-dicloro-benzoilamino)-1-aminobenceno,
15. 2,5-dimetoxi-4-benzoilamino-1-aminobenceno,
2,5-dimetil-4-benzoilamino-1-aminobenceno,
2-metil-5-metoxi-4-benzoilamino-1-aminobenceno,
4-acetilamino-1-aminobenceno,
1,4-diaminobenceno,
20. 1,3-diaminobenceno,
1,4-diamino-2-clorobenceno,
1,4-diamino-2-metilbenceno,
1,4-diamino-2,5-diclorobenceno,
1,4-diamino-2-metoxi-5-clorobenceno,
25. 1,4-diamino-2-metil-5-metoxibenceno,

381234



- 8 -

- 5.
- 1,4-diamino-2-metil-5-clorobenceno
 - 1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno,
 - 4,4'-diamino-1,1'-difenilo,
 - 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-1,1'-difenilo,
 - 2,2'-dicloro-4,4'-diamino-1,1'-difenilo,
 - 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-1,1'-difenilo y
 - 3,3'-dimetoxi-4,4'-diamino-1,1'-difenilo.

- 10.
- Los pigmentos así obtenidos son idénticos a los pigmentos azoicos que se pueden derivar del ácido 6-nitro-2-hidroxi-3-naftoico.
-



381234

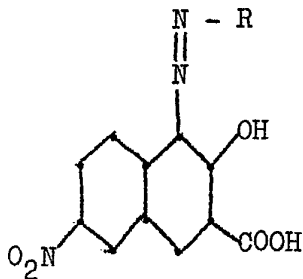
NOTA

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. 9987/69 del 30.6.69 y 3540/70 del 10 .3.70.

5.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 364.470 por "Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos insolubles en agua", especialmente para la preparación de ácidos azocromogencarboxílicos nitrados de la fórmula

10.



15.

en la que

20.

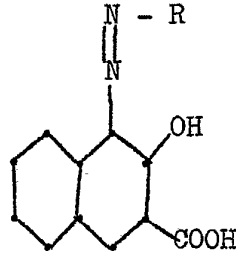
R significa el radical de un componente diazoico,



381234

caracterizado por tratarse con agentes nitrantes un ácido azocromogencarboxílico de la fórmula

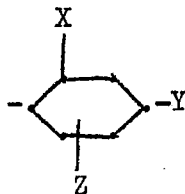
5.



10. 2. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas por partirse de ácido azocromogencarboxílicos en los que R significa un radical bencénico.

3. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por partirse de ácidos azocromogencarboxílicos en los que R significa un radical de la fórmula

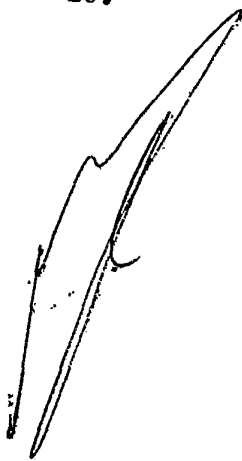
15.



en la que

20.

X, Y y Z significan átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxilo, ariloxilo,





381234

nitro, ciano, trifluorometilo, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico, éster de ácido sulfónico o amida de ácido sulfónico.

4. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3,
5. caracterizadas por efectuarse la nitración con ácido nítrico en ácido sulfúrico.

5. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizadas por efectuarse la nitración a temperaturas por debajo de 20°.

10. 6. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 364.470 por "Procedimiento para la preparación de compuestos azoicos insolubles en agua".

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Junio de 1970

p.a.

JAIME ISERN

p. p.