

Case 3-8290

12 JUL 1977



416814

416814

Int. No. 009B

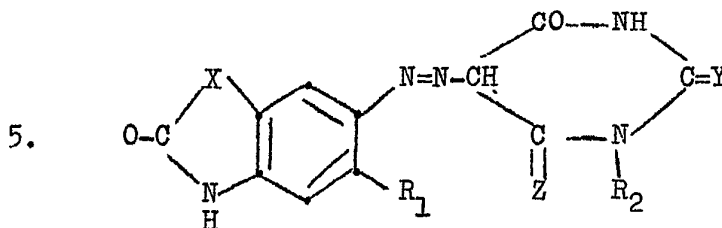
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS MONO-AZOICOS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a valiosos pigmentos monoazoicos de la fórmula



en la que

R₁ significa un átomo de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbo-



416814

no;

R₂ significa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de fenilo;

5.

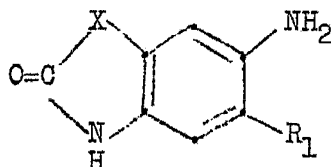
X significa un grupo -NH- o -CH₂O-;

Y significa un átomo de O o S o un grupo de imino; y

Z significa un átomo de oxígeno o un grupo de imino,

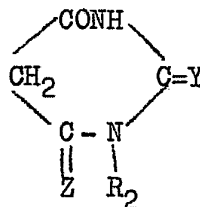
10.

si se copula un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula



15.

con un componente de copulación de la fórmula



20.

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

Presentan particular interés los colorantes

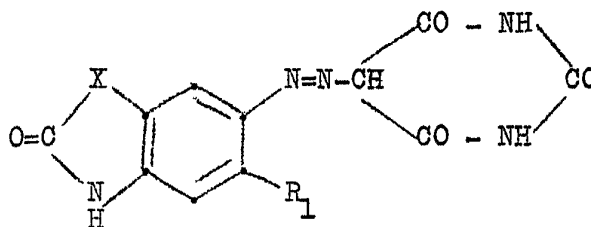


12 JUL. 1973

416814

de la fórmula

5.

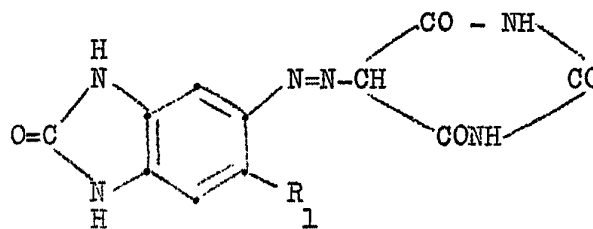


en la que

R_1 y X tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

y especialmente los de la fórmula

10.



15.

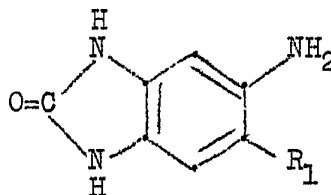
en la que

R_1 tiene el significado que se le ha atribuido antes, pero preferentemente significa un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono.

En calidad de componentes diazoicos se emplean

20.

con preferencia amino-imidazolonas de la fórmula



25.



416814

12 JUL. 1973

donde

R₁ tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes, pero de preferencia significa un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono.

5.

A título de ejemplos cabe reseñar los componentes diazoicos siguientes:

la 5-amino-6-cloro-bencimidazolona

la 5-amino-6-bromo-bencimidazolona

10. la 5-amino-6-metil-bencimidazolona

la 5-amino-6-metoxi-bencimidazolona

la 5-amino-6-etoxi-bencimidazolona

la 5-amino-6-propoxi-bencimidazolona

la 5-amino-6-n-butoxi-bencimidazolona

15. la 7-amino-6-cloro-fenomorfolona-(3)

la 7-amino-6-metil-fenomorfolona-(3)

la 7-amino-6-metoxi-fenomorfolona-(3) y

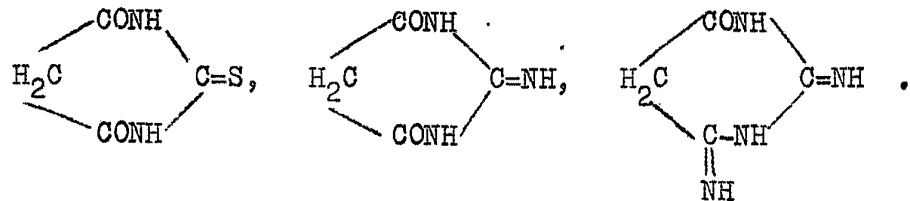
la 7-amino-5-etoxi-fenomorfolona-(3).

En el caso de estos componentes diazoicos, se

20. trata de compuestos conocidos.

Como componentes de copulación cabe citar en especial el ácido barbitúrico; junto a él entran también en cuenta sus derivados funcionales, por ejemplo el ácido N-metil-, N-etil- o N-fenil-barbitúrico, lo mismo que sus

25. tio- e imino-derivados de las fórmulas



416814



Estos derivados de ácido barbitúrico constituyen compuestos conocidos.

5. La copulación se realiza convenientemente por adición gradual de la solución acuosoalcalina del componente de copulación a la solución ácida de la sal de diazonio. Es conveniente realizarla con un pH de 4 a 6.

10. El pH se ajusta con ventaja mediante adición de un amortiguador. En calidad de amortiguadores entran en cuenta, por ejemplo, las sales (en particular, las sales alcalinas) del ácido fórmico, del ácido fosfórico o, en especial, del ácido acético. La solución alcalina del componente de copulación contiene de conveniencia un agente humectante, dispersante o emulgente; por ejemplo, un sulfonato de aralquilo (como el sulfonato de dodecilben-
15. ceno o la sal sódica del ácido 1,1'-naftilmetansulfónico), productos de policondensación de óxidos de alquileno (como el producto de la acción del óxido de etileno sobre el p-terciocetilfenol) y ésteres alquílicos de sulforricinoleatos (por ejemplo, sulforricinooleato de n-butilo).
20. La dispersión del componente de copulación puede contener también con ventaja coloides protectores (por ejemplo, metilcelulosa) o cantidades menores de disolventes orgánicos inertes, insolubles en agua o difícilmente solubles en agua (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos o nitrobenceno, lo mismo que halohidrocarburos alifáticos, como el tetracloruro de carbono o el tricloroetileno) y aún disolventes orgánicos
25. miscibles con el agua (como acetona, metiletilcetona, me-

416814



tanol, etanol o isopropanol y. en particular, dimetilformamida).

- Gracias a su insolubilidad, los pigmentos resultantes pueden aislarse de las mezclas reaccionales por filtración. Resulta ventajoso tratar ulteriormente con un disolvente orgánico, de preferencia hirviendo por encima de 100°C, los pigmentos obtenidos. Como disolventes orgánicos resultan ser particularmente aptos los bencenos sustituidos por átomos de halógeno o grupo de alquilo o nitro, como los xilenos, el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el nitrobenceno, lo mismo que las bases piridínicas, como la piridina, la picolina o la quinclina; y además las cetonas, como la ciclohexanona, los éteres, como el éter monométílico o monoetílico de etilenglicol, las amidas, como la dimetilformamida o la N-metilpirrolidona, y el sulfolano o el sulfóxido de dimetilo.

- El tratamiento final se efectúa preferentemente calentando el pigmento en el disolvente a temperatura de 100 a 250°C, con lo cual se produce en muchos casos un engrosamiento de los gránulos que repercute favorablemente sobre la solidez a la luz y a la migración de los pigmentos resultantes.

- La copulación puede también realizarse ventajosamente reuniendo en continuo en una boquilla mezcladora una solución ácida de la sal de diazonio con una solución alcalina del componente de copulación, lo que produce la copulación inmediata de los componentes. La dispersión de colorante que se origina se extrae continuamente de la boquilla mezcladora y se separa el colorante por filtra-

416814



ción.

En lugar de las sales de diazonio, pueden emplearse también los respectivos compuestos diazoamínicos. Estos se obtienen, según procedimiento conocido, mediante

5. copulación de una sal de arildiazonio con una amina primaria o, de preferencia, con una amina secundaria. Para este fin son aptas las más diversas aminas; por ejemplo:

- aminas alifáticas, como

10. la metilamina,
 la etilamina,
 la etanolamina,
 la propilamina,
 la butilamina,
 la hexilamina

15. y en particular

- la dimetilamina,
 la dietilamina,
 la dietanolamina,
 la metiletanolamina,
20. la dipropilamina o
 la dibutilamina;
 el ácido aminoacético,
 el ácido metilaminoacético,
 el ácido butilaminoacético,
25. el ácido aminoetansulfónico,
 el ácido metilaminoetansulfónico,
 el ácido guaniletansulfónico y
 el ácido beta-aminoetil-sulfúrico;

- aminas alicíclicas, como



416814

la ciclohexilamina,
la N-metilciclohexilamina y
la diciticlohexilamina;

- aminas aromáticas, como

5. el ácido 4-aminobenzoico,
el ácido sulfanílico,
el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico,
la (4-sulfofenil)-guanidina,
el ácido 4-N-metilaminobenzoico,
10. el ácido 4-etilaminobenzoico,
el ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico y
el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico;

- aminas heterocíclicas, como

- la piperidina,
15. la morfolina
la pirrolidina y
el dihidroindol;

- y por último también

- la cianamida sódica o
20. la diciandiamida.

25. Normalmente, los compuestos diazoamínicos que se obtienen son difícilmente solubles en agua fría y pueden separarse en forma cristalizada del medio reaccional, eventualmente después de salificación. En muchos casos, las tortas de prensa húmedas pueden emplearse para la transformación ulterior. En algunas circunstancias puede resultar conveniente deshidratar las diazoamidas antes de la reacción, mediante secado en vacío.

La copulación del compuesto diazoamínico con

416814



- el componente de copulación se realiza en un disolvente orgánico (por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenzeno, piridina, etilenglicol, éter monometílico o monoetilico de etilenglicol, dimetilformamida, ácido fórmico o ácido acético).
5. Cuando se emplean disolventes que son miscibles con el agua no es necesario emplear los compuestos diazoamínicos en forma anhidra. Pueden emplearse, por ejemplo, las tortas del filtro de succión húmedas de agua. La copulación se realiza convenientemente en caliente, de preferencia a temperaturas entre 80 y 180°C, en medio ácido, y se desarrolla por lo general con mucha rapidez y por completo. Cuando se emplean disolventes neutros, es ventajosa la adición de un ácido (por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético).
10. Gracias a su insolubilidad, los pigmentos resultantes pueden aislarse de la mezcla reaccional por filtración. Resulta por lo tanto innecesario en la mayoría de los casos un tratamiento final con disolventes orgánicos como el que se requiere para los pigmentos que se obtienen por la vía de la copulación acuosa.
15. 20.

- Por último, la copulación puede también llevarse a cabo suspendiendo en un disolvente orgánico la amina que se ha ^{de} diazoar y el componente de copulación, en la relación molar de 2:1, y tratando la suspensión con un agente diazoante, en particular con un éster del ácido nítrico, como el nitrito de metilo, de etilo, de butilo, de amilo o de octilo.
- 25.

Los nuevos colorantes constituyen valiosos pigmentos que, en forma finamente dividida, pueden em-

416814



- plearse para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto; por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa, butirato de celulosa, resinas naturales o sintéticas,
5. como resinas de polimerización o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, en particular resinas de urea-formaldehído y resinas de melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas, como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno,
10. polipropileno, poliacrilonitrilo, ésteres de ácido poliacrílico, poliamidas, poliuretanos o poliésteres; goma, caseína, silicona y resinas de silicona, solo o en mezclas.

Para ello es indiferente que dichos compuestos

15. de peso molecular alto se hallan en forma de masas plásticas, de fusiones o de soluciones para hilar, barnices, materiales de pintura o colores para imprimir. Según la finalidad de empleo, resulta ventajoso emplear los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados.

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

Ejemplo 1

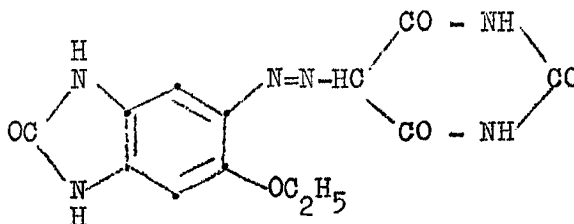
25. Se tratan con 2,5 volúmenes de ácido clorhídrico 10 N 1,93 partes de 5-amino-5-etoxi-bencimidazolona en 50 volúmenes de agua con hielo y se diazoa con 2,5 volúmenes de solución 4 N de nitrito sódico. La solución diazoica límpida se vierte despacio y en chorro delgado en una so-

416814



- lución de 1,23 partes de ácido barbitúrico en 100 volúmenes de dimetilformamida a la que se han añadido todavía 1,5 partes de acetato sódico anhidro. Se agita por 6 horas más a la temperatura ordinaria y luego se separa por filtración el pigmento formado y se le lava con agua y metanol. Se obtienen 3,2 partes de pigmento. Para convertirlo a una forma colorísticamente utilizable, se calienta el pigmento durante 30 minutos en 75 volúmenes de N-metilpirrolidona, hasta ebullición. Después de aislar una vez más y secar, se obtienen 2,8 partes del pigmento de la fórmula

15.



20.

en forma de polvo blando, de color rojo claro. Este pigmento tinte el cloruro de polivinilo en un matiz muy intenso de color rojo amarillento y extraordinaria resistencia a la luz y a la migración.

Ejemplos 2 a 4

25.

La lista que sigue abarca otros pigmentos más que se obtienen por la vía que se ha indicado. En la columna I figura la base diazoica que se copula con el ácido barbitúrico. La columna II indica el matiz obtenido con el pigmento en el cloruro de polivinilo

416814

12



Ej. No	I	II
2	5-amino-6-metil-bencimidazolona	anaranjado
3	7-amino-6-metil-fenomorfolona-(3)	id.
5. 4	5-amino-6-metoxi-bencimidazolona	rojo
5	7-amino-6-cloro-fenomorfolona	anaranjado

10. En la tabla que sigue se describen otros pigmentos más que se obtienen por el procedimiento del Ejemplo I. La columna I indica la base diazoica; la columna II, el componente de copulación; y la columna III, el matiz obtenido con el pigmento en el cloruro de polivinilo.

15. Ejemplo No	I	II	III
6	5-amino-6-etoxi-bencimidazolona	ácido 2-imino-barbitúrico	rojo
7	5-amino-6-metoxi-bencimidazolona	id.	rojo amarillento
20. 8	5-amino-6-metil-bencimidazolona	id.	pardo
9	7-amino-6-metil-fenomorfolona-(3)	id.	amarillo
25. 10	5-amino-6-cloro-bencimidazolona	id.	anaranjado

416814



Ejemplo Nº	I	II	III
	5-amino-6-etoxi- -bencimidazolona	ácido 2,4-diimino- -barbitúrico	violado gris
5.	12 7-amino-6-metil- -fenomorfolona-(3)	id.	rojo
	13 5-amino-6-metoxi- bencimidazolona	id.	burdeos
	14 5-amino-6-metil- -bencimidazolona	id.	pardo
10.	15 5-amino-6-cloro- -bencimidazolona	id.	amarillo ocre
	16 5-amino-6-metoxi- bencimidazolona	ácido 2-tio- barbitúrico	violado
15.	17 5-amino-6-metil- -bencimidazolona	id.	rojiazul
	18 5-amino-6-etoxi- -bencimidazolona	id.	rojiazul
	19 5-amino-6-cloro- -bencimidazolona	id.	rojo amarillo
20.	20 7-amino-6-metil- fenomorfolona-(3)	ácido 1-fenil- barbitúrico	amarillo
	21 5-amino-6-metil- bencimidazolona	id.	rojo anaranjado
25.	22 7-amino-6-metoxi- fenomorfolona-(3)	ácido barbitúrico	rojiazul



EJEMPLO 43 16814

5. 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 Ejemplo 1 y luego se lamina la mezcla en vaivén en una calandria de dos rodillos, durante 7 minutos y a 140°C. Se obtiene una hoja teñida de rojo amarillento, de muy buena solidez a la luz y a la migración.

EJEMPLO 24

10. Se trituran finamente en una trituradora Engelsmann

1,00 g del pigmento obtenido según el Ejemplo 9, con 4,00 g del barniz para impresiones de la composición:

15. 29,4% de aceite de linaza-aceite de linaza consistente (300 poises)

67,2% de aceite de linaza-aceite de linaza consistente (20 poises)

2,1% de octoato de cobalto (8% de Co) y

1,3% de octoato de plomo (24% de Pb)

20. y luego se imprime por medio de un clisé, en el procedimiento de imprenta, con 1 g/m² sobre papel cuché. Se obtiene un tono amarillo puro e intenso, de buena transparencia y buen brillo. En la impresión de tricomía o tetracromía se pueden formar, por sobreimpresión sobre el azul, matices verdes muy brillantes.

25.

El pigmento se presta también para otros procedimientos de impresión, como impresión en bajo relieve, impresión offset e impresión flexo, y en estos casos da igualmente muy buenos resultados.

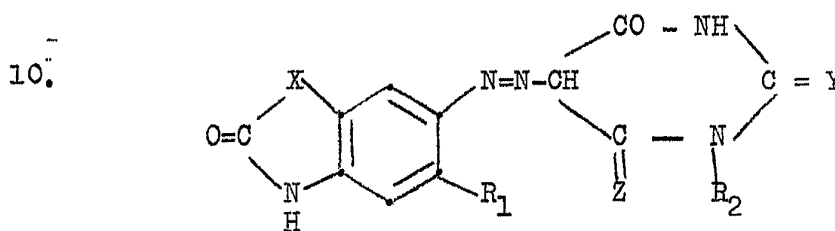
416814¹² JUN 1973



N O T A

5. 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 10526/72 del 13.7.72 y 6874/73 del 15.5.73.

1. Procedimiento para la preparación de pigmentos monoazoicos, de la fórmula

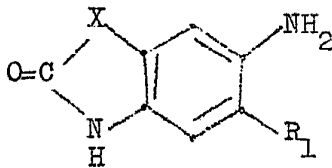


en la que

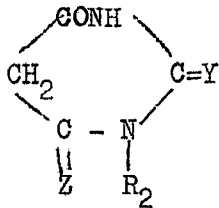
15. R₁ significa un átomo de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo provisto de 1 a 4 átomos de carbono;
- R₂ significa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo provisto de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de fenilo;
20. X significa un grupo -NH- o -CH₂O-;
- Y significa un átomo de O o S o un grupo de imino; y
- Z significa un átomo de O o un grupo de imino, apto para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto, caracterizado por copularse un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula
- 25.



416814



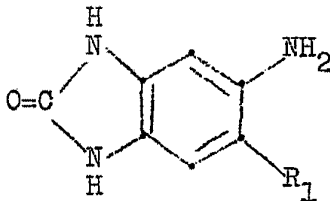
5. con un componente de copulación de la fórmula



10.

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

15.



20.

en la que

R₁ significa un átomo de halógeno o, en particular, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono.

25.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en concepto de componente de copulación, el ácido barbitúrico.



= 17 =

416814 416814

12



4. Procedimiento para la preparación de pigmentos monoazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 de Julio de 1973

P.a.

JAIMÉ JERÓN

P. P.

Firmado: JOSE L. MCRA

(Handwritten mark)