



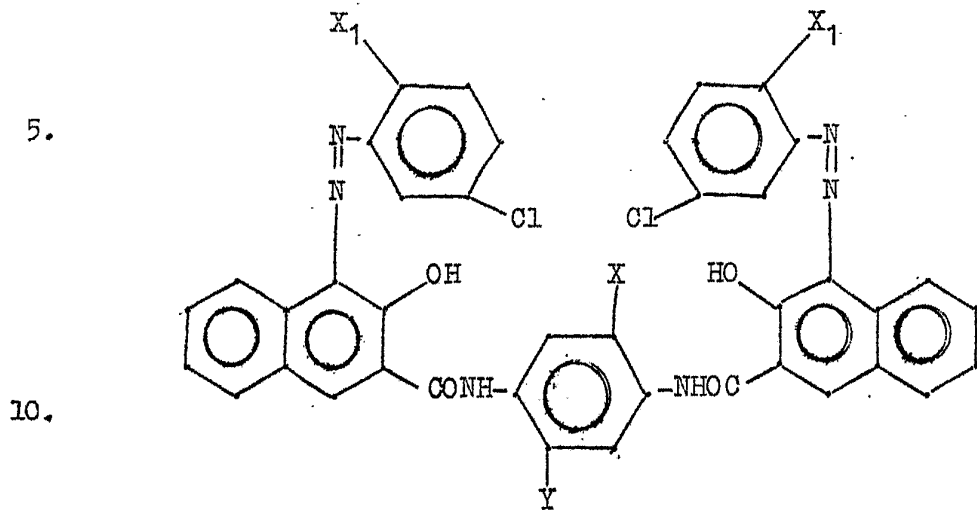
P A T E N T E
 D E
 I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR NUEVOS PIGMENTOS DISAZOICOS" a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

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



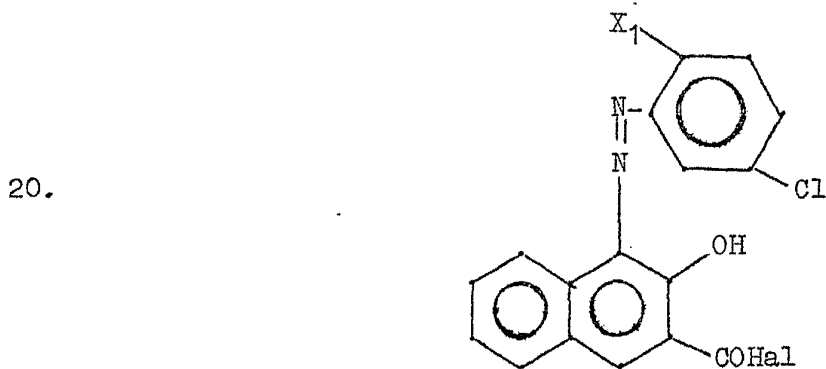


en la que

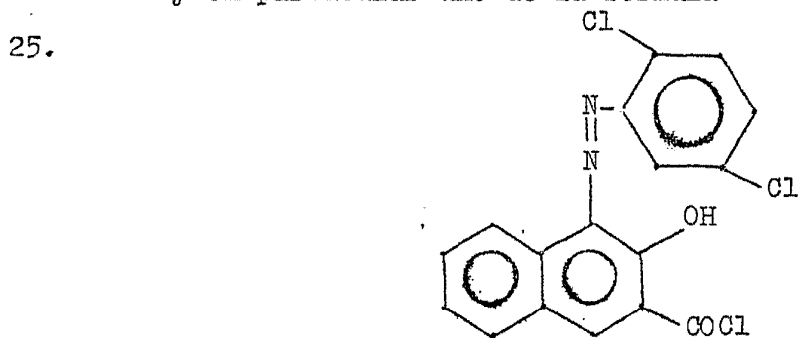
- X_1 significa un átomo de cloro o un grupo metílico,
- X significa un átomo de cloro o un grupo de metilo, metoxilo, nitro o ciano e
- 5. Y significa un átomo de H o de cloro o un grupo metílico, pero cuando X_1 y X representan átomos de cloro, Y significa un grupo metílico, cuando X representa un grupo de metoxilo, nitro o ciano, Y significa un átomo de H, y cuando X_1 representa un grupo metílico, Y significa un átomo de H o un grupo metílico,
- 10.

si

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

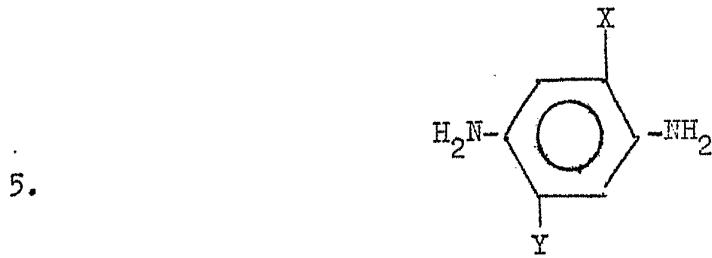


y en particular uno de la fórmula

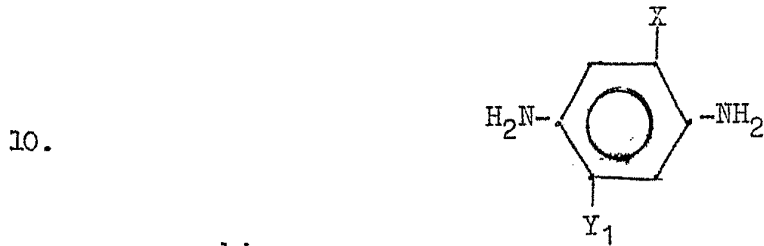




con una diamina de la fórmula



y en particular una de la fórmula

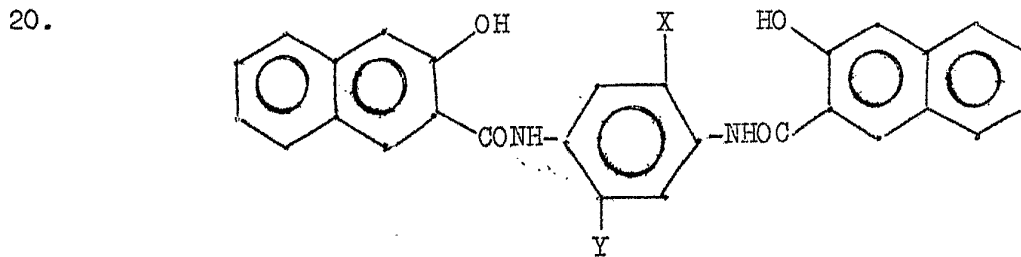


o bien

b) se copula en la relación molar 2:1 el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



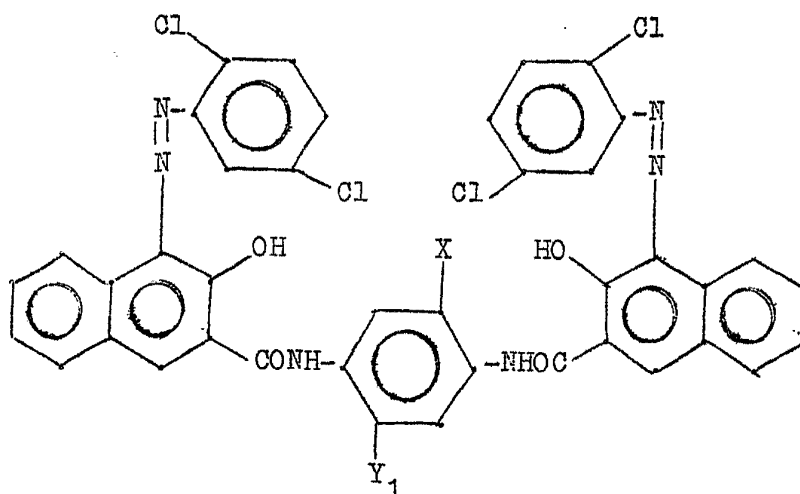
con un bis-nafteno de la fórmula



25. Tienen interés especial los pigmentos diazoicos de la fórmula



5.



10. en la que

X . tiene el mismo significado que se le atribuye en la reivindicación 1, e

Y_1 significa un átomo de H o de cloro o un grupo metílico, pero representa un grupo metílico cuando X significa un átomo de cloro y en cambio representa un átomo de H cuando X significa un grupo de metoxilo, nitro o ciano.

15.

20. Los ácidos carboxílicos de colorante azoico en que se basa el haluro de ácido que sirve de materia de partida se obtienen por copulación de 2,5-dicloroanilina o 2-metil-5-cloroanilina, diazoada, con ácido 2,3-hidroxinaftoico.

25.

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenidos 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, el tricloruro o el pentabromuro de fósforo, con oxihaluros de fós



foro y, preferentemente, con cloruro de tionilo.

- El tratamiento con tales agentes halogenados de ácido se efectúa convenientemente en disolventes orgánicos indiferentes, como dimetilformamida, clorobencenos (por ejemplo, mono- o di-clorobenceno), tolueno, xileno o nitrobenceno. en el caso de los cinco últimos con adición, eventualmente, de dimetilformamida. Para la preparación de los haluros de ácido carboxílico es conveniente secar ante todo el compuesto azoico preparado en medio acuoso o exonerarlo del agua aceotrópicamente por ebullición en un disolvente orgánico. Este secado aceotrópico puede realizarse, si se quiere, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes halogenadores de ácido.
5. Como ejemplos de diaminas cabe señalar :
10. la 2-cloro-1,4-fenilendiamina
la 2-metil-1,4-fenilendiamina
la 2-metoxi-1,4-fenilendiamina
la 2-nitro-1,4-fenilendiamina
15. la 2-ciano-1,4-fenilendiamina
la 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina y
la 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina.
- 20.

- La condensación entre los haluros de ácido carboxílico, y en particular los cloruros de ácido carboxílico, y las diaminas se realiza convenientemente en medio anhidro. Se desarrolla 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 nitrobenceno y
- 25.



- símilares. Para acelerar la reacción se recomienda emplear un agente aceptor de ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina. Los colorantes que se obtienen 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 precipitar primeramente los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos se puede renunciar sin detrimento a la precipitación de los cloruros de ácido y efectuar la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.
- 5.
 - 10.

- La copulación según la modalidad b) de realización del procedimiento de este invento se produce convenientemente 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 empleada para la solución del componente de copulación se mide convenientemente de modo que baste para neutralizar el ácido mineral que se desprende de la sal de diazonio durante la copulación. Esta se realiza con ventaja con pH de 4 a 6. El pH se regula ventajosamente por adición de un amortiguador. En calidad de amortiguadores entran en cuenta, por ejemplo, las sales (en particular las 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 dodecílbenzeno o la sal sódica del ácido 1,1'-naf-
- 15.
 - 20.
 - 25.



- tilmetansulfónico, productos de policondensación de óxidos de alquileo, como el producto de la actuación del óxido de etileno sobre el p-tercioctilfenol, y ésteres alquílicos de sulforricinooleatos, como el sulforricinooleato 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, difícilmente solubles o insolubles en agua (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno o nitrobenceno, lo mismo que halohidrocarburos alifáticos, como el tetracloruro de carbono o el tricloroetileno) y asimismo disolventes orgánicos miscibles con el agua, como acetona, éter monometílico de etilenglicol, metiletiloetona, metanol, etanol o isopropanol.
- 5.
- 10.
- 15.

- La copulación puede efectuarse ventajosamente reuniendo continuamente en una tobera 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. Hay que cuidar de que el componente diazoico y el componente de copulación se hallen en la tobera mezcladora en cantidades equimoleculares, aunque un pequeño exceso de componente de copulación resulta ventajoso. Esto se consigue de la manera más sencilla regulando el índice de pH del líquido en la tobera mezcladora. También hay que procurar que en la tobera mezcladora se produzca fuerte turbulencia de ambas soluciones. La dispersión de colorante que se ori-
- 20.
- 25.



gina se extrae constantemente de la tobera mezcladora y el colorante se separa por filtración.

- Por último, la copulación puede realizarse también suspendiendo en un disolvente orgánico la amina que se diazoa, en la relación molar 2:1, con el componente de copulación 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 etilo.
- 5.
10. En virtud de su insolubilidad, los pigmentos resultantes pueden aislarse de las mezclas reaccionales por filtración. Dado que los productos secundarios quedan en la solución, los pigmentos aparecen 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 del procedimiento de este invento son el rendimiento elevado, la forma favorable para la técnica de la pigmentación y la constancia de las propiedades de los pigmentos obtenidos.
- 15.
- 20.
25. Los nuevos colorantes constituyen pigmentos rojos valiosos que en forma finamente dividida pueden emplearse para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto; por ejemplo, de ésteres y ésteres de celulosa (como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa y butirato de celulosa), poliamidas y respectivamente poliuretanos o poliésteres, resinas naturales o artificiales, como las resinas de polimerización o las resinas de condensación (por ejemplo, aminoplastos), en



particular resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído. resinas alquídicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno el polipropileno, el poliacrilonitrilo y los ésteres poliacrídicos), goma, caseína, silicóna y resinas de silicóna, por separado o en mezclas.

5. Para ello es indiferente que dichos compuestos de peso molecular alto se hallen en forma de masas plásticas, de fusiones o de soluciones para hilatura, de lacas, de materiales de pintura o de colores para imprimir o estampar. Según la finalidad de empleo resulta ventajoso emplear los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados.

10. Las tinturas obtenidas con los pigmentos conformes a este invento se distinguen por gran intensidad de colorido y brillo, por extraordinaria resistencia a la luz y a la migración y por buena estabilidad térmica.

15. Comparados con los colorantes más próximamente equiparables, descritos en la DT-PS 921,223, los colorantes de este invento se distinguen por mejor resistencia a la migración y a la luz y por un matiz tintóreo más puro.

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.

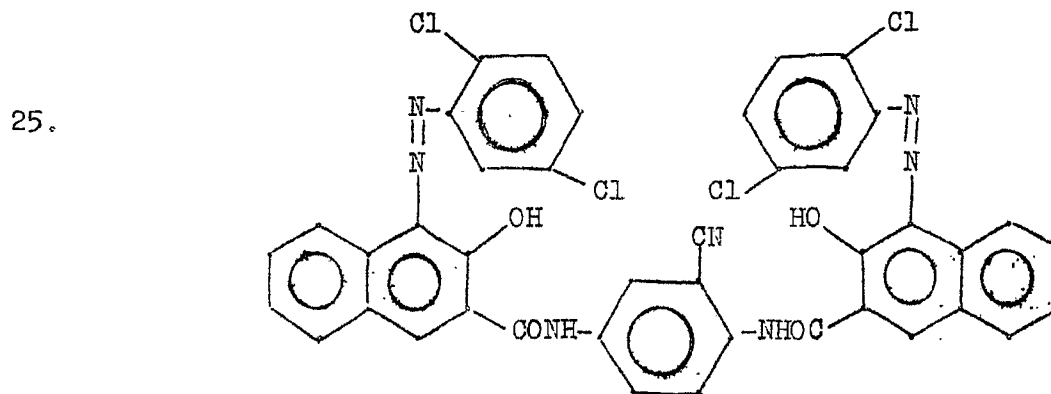
EJEMPLO 1

25. Se calientan a 85° y con agitación 72,2 partes del colorante azoico que se obtiene por copulación de



5. 1-amino-2,5-diclorobenceno, diazoado, con ácido 2,3-oxi
naftoico, finamente distribuidos en mezcla con 520 par-
tes de o-diclorobenceno A continuación se instilan a
80-90° y en el curso de 10 minutos 32,7 partes de clo-
ruro de tionilo. Se calienta todavía la mezcla reaccio-
nal y se la mantiene por 60 minutos a 115-120°. Des-
pués del enfriamiento hasta 20°, se aísla por filtración
el cloruro carboxílico de colorante azoico precipitado
10. en forma cristalina, se le lava con un poco de o-diclo
robenceno y luego con benceno y se le seca en vacío a
70°.

15. 37,95 partes del cloruro de ácido carboxílico
así obtenido se calientan a 100-110° y con agitación en
650 partes de o-diclorobenceno. Se añade luego en el cur
so de 3 a 5 minutos una solución, caliente a 120°, que
contiene 6,65 partes de 2-ciano-1,4-fenilendiamina en
195 partes de o-diclorobenceno. Se agita la mezcla a
140-145° durante 16 horas, se separa por filtración a
20. 100° el producto formado en la condensación, se le lava
primeramente con o-diclorobenceno caliente a 100° y lue-
go con metanol caliente a 20° y se le seca en vacío a
100°. El producto resultante tiene la fórmula:





5. Este colorante pigmentario constituye un polvo rojo de muy difícil solubilidad en los disolventes orgánicos y que puesto en división fina tiñe las hojas de cloruro de polivinilo con matices rojos brillantes, de muy buena resistencia al sobrelaqueado, a la migración y a la luz.

EJEMPLOS 2 a 10

10. En la tabla que sigue se describen otros derivados acidoamídicos de colorantes azoicos, derivados que se obtienen si se condensan con la fenilendiamina reseñada en la columna II: 2 moles de cloruro de ácido del ácido carboxílico de colorante monoazoico obtenido por copulación de 2 moles del compuesto diazoico de la amina reseñada en la columna I con ácido 2,3-hidroxinaftoico. La columna III indica el matiz de las hojas de cloruro de polivinilo teñidas con los colorantes. Los pigmentos obtenidos pueden prepararse también sin aislamiento del cloruro de ácido mencionado en el Ejemplo 1, en cuyo caso es ventajoso separar por destilación el exceso existente de cloruro de tionilo.

15.

20.

Ej. nº	I Componente diazoico	II Fenilendiamina	III Colorante
2	1-amino-2,5-diclorobenceno	2-metil-1,4-fenilendiamina	rojo azulado
3	"	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
4	"	2-nitro-1,4-fenilendiamina	rojo pardo
5	"	2-metil-5-cloro-1,4-fenilendiamina	rojo



Ej. nº	I Componente diazoico	II Fenilendiamina	III Colorante
6	1-amino-2-metil-5- -clorobenceno	2-cloro-1,4-fe - nilendiamina	rojo
7	"	2,5-dimetil-1,4- -fenilcndiamina	rojo bur deos
8	"	2-metil-5-cloro- 1,4-fenilcndia- mina	rojo bur deos

EJEMPLO 11

10. Se mezclan 0,6 g del pigmento preparado según el Ejemplo 1 con 67 g de cloruro de polivinilo, 33 g de ftalato de dioctilo, 2 g de dilaurato de dibutil-estaño y 2 g de dióxido de titanio y se elabora la mezcla en una calandria, a 160° C y durante 15 minutos, para formar una hoja delgada. La tintura roja que así se produce es de colorido intenso y resiste a la migración, al calor y a la luz.

EJEMPLO 12

20. Se muelen durante 48 horas en un molino de bolas 10 g de dióxido de titanio y 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 1 con 88 g de una mezcla de 26,4 g de resina alquídica de coco, 24,0 g de resina de melamina-formaldehído (50 % de contenido de materia sólida), 8,8 g de éter monometílico de etilenglicol y 28,8 g de xileno.

25. Si se rocía esta laca sobre una hoja de aluminio, se la seca previamente a la temperatura del ambiente durante 30 minutos y luego se la cuece a 120° C durante 30 minutos, se obtiene un laqueado rojo que, además de

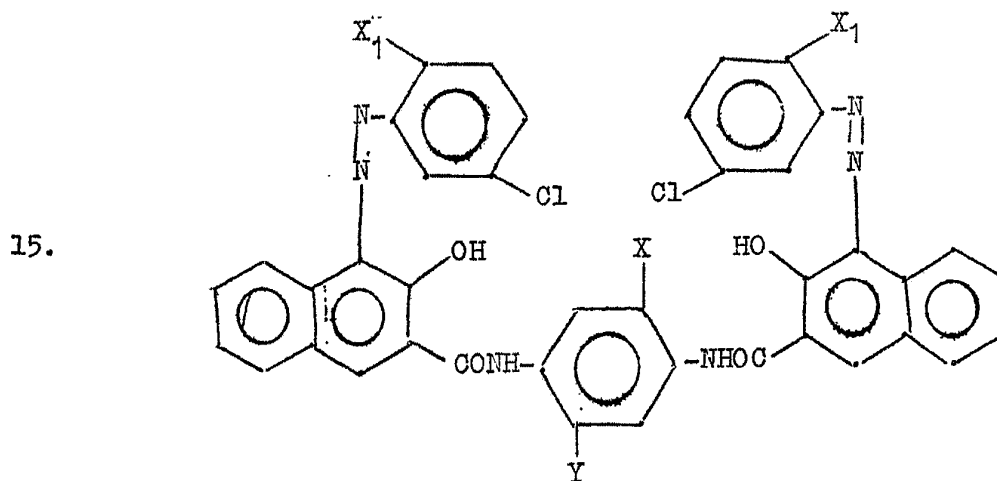


tener buena intensidad de colorido, se distingue por muy buena resistencia al sobrelaqueado, a la luz y a la intemperie.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 60/74 del 4 de enero de 1974.

10. 1.- Procedimiento para preparar nuevos pigmentos disazoicos, de la fórmula



20. en la que

X₁ significa un átomo de cloro o un grupo metílico,

X significa un átomo de cloro o un grupo de metilo, metoxilo, nitro o ciano

25. e

Y significa un átomo de H o de cloro o un grupo metílico, pero cuando X₁ y X representan átomos de cloro; Y significa un grupo metílico, cuando X representa un grupo de metoxilo, nitro o ciano,

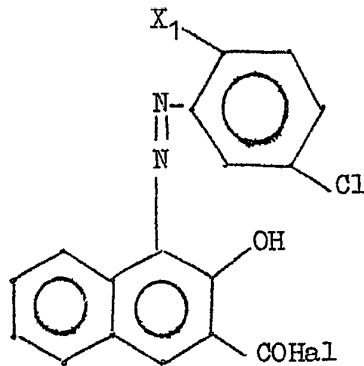


Y significa un átomo de H, y cuando X₁ representa un grupo metílico, Y significa un átomo de H o un grupo metílico,

aptos para pigmentar material orgánico de peso molecu -

- 5. lar alto, caracterizado por condensarse en la relación molar 2:1 un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

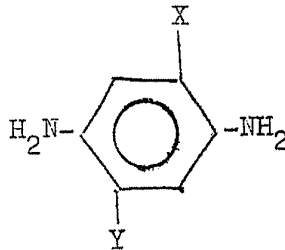
10.



15.

con una diamina de la fórmula

20.

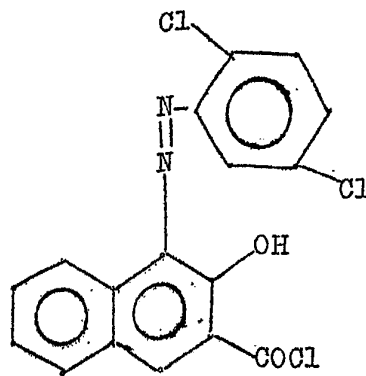


25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una forma particular de realización, por condensarse un cloruro de ácido carboxílico de la fórmula

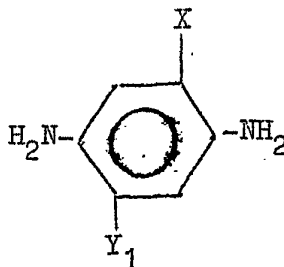


5.



con una diamina de la fórmula

10.



donde

15.

X tiene el mismo significado que en la reivindicación 1 e

Y₁ significa un átomo de H o de cloro o un grupo metílico, pero Y₁ representa un grupo metílico, cuando X significa un átomo de cloro, mientras que Y₁ representa un átomo de H cuando X significa un grupo de metoxilo, nitro o ciano.

20.

3.- Procedimiento para preparar nuevos pigmentos disazoicos.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de enero de 1975.
p.a.

JUAN M. GERN
P. E.

Placedo: JOSE S. NIETO