



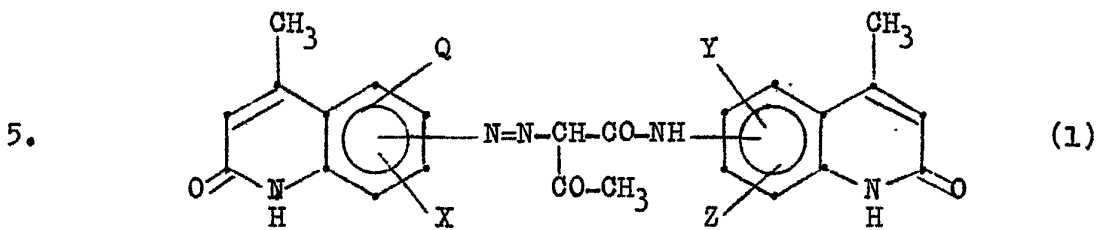
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS PIGMENTOS AZOICOS", 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 azoicos de la fórmula



en la que

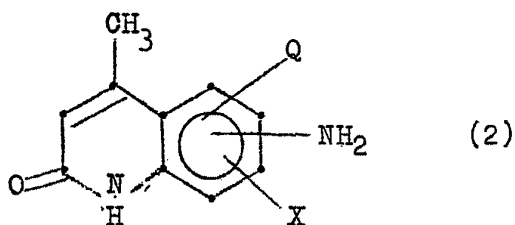
10. Q, X, Y y Z significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o grupos de arilo o ari-



5. loxilo que pueden estar substituidos por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, además de que Q y X o respectivamente Y y Z pueden tambien estar cerrados por medio de átomos de carbono contiguos formando un anillo isocíclico,

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

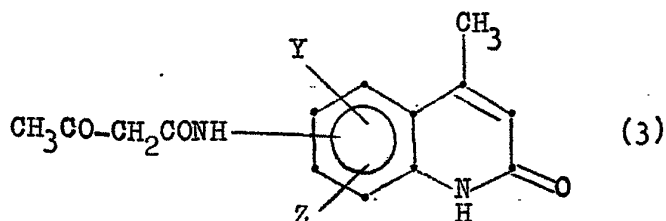
10.



15.

con una arilida de ácido acetoacético de la fórmula

20.

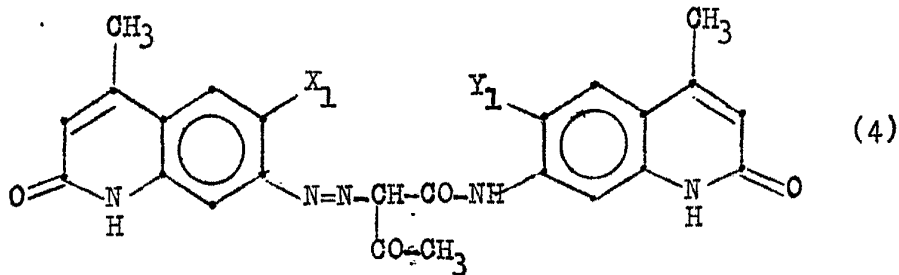


25.

Tienen interés especial los pigmentos azoicos de la fórmula (1) en que Q, X, Y y Z significan átomos de hidrógeno o de cloro o grupos de metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, fenilo o fenoxilo, y en particular los de la fórmula



5.



en la que

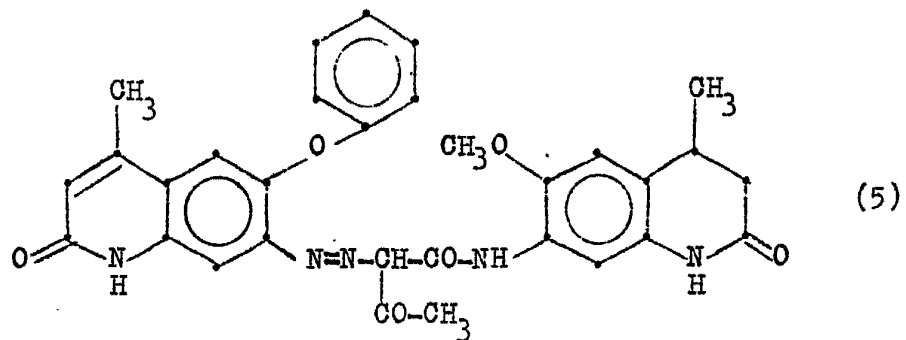
10.

X_1 e Y_1 significan átomos de hidrógeno o de cloro o grupos de metilo, etilo, metoxilo, etoxilo o grupos de fenilo o feniloxilo eventualmente substituidos por 1 ó 2 átomos de cloro o por grupos de metilo.

Se distingue por propiedades especialmente buenas el colorante de la fórmula

15.

20.



25.

En calidad de componentes diazoicos se usan preferentemente los de la fórmula (2) en que Q y X significan átomos de hidrógeno o de cloro, grupos de metilo, etilo, metoxilo o etoxilo o grupos (eventualmente substituidos por 1 ó 2 átomos de cloro o por grupos de metilo)



de fenilo o fenoxilo.

Como ejemplos de componentes diazoicos cabe reseñar los siguientes:

- 5. la 4-metil-6-fenoxi-7-amino-quinolona-(2)
- la 4-metil-6-cloro-7-amino-quinolona-(2)
- la 4-metil-6-metoxi-7-amino-quinolona-(2)
- la 4,6-dimetil-7-amino-quinolona-(2)
- la 4-metil-7-amino-quinolona-(2)
- la 4-metil-7-cloro-6-amino-quinolona-(2) y
- 10. la 4,8-dimetil-7-amino-quinolona-(2).

Como componentes de copulación se usan preferentemente las arilidas de ácido acetoacético de la fórmula (3) en que Y y Z significan átomos de hidrógeno o de cloro, grupos de metilo, etilo, metoxilo o etoxilo o grupos (eventualmente substituidos por 1 ó 2 átomos de cloro o por grupos de metilo) de fenilo o fenoxilo.

15. A título de ejemplos de componentes de copulación merecen citarse los siguientes:

- 20. la 4-metil-6-metoxi-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)
- la 4-metil-6-cloro-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)
- la 4-metil-7-cloro-6-acetoacetilamino-quinolona-(2)
- la 4,8-dimetil-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)
- la 4-metil-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)
- la 4,6-dimetil-7-acetoacetilamino-quinolona-(2) y
- 25. la 4-metil-6-fenoxi-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)

Las arilidas de ácido acetoacético utilizables según este invento se obtienen, por ejemplo, mediante aposición de diceteno a las amino-quinolonas-(2).

La copulación se produce ordinariamente por



5. adición gradual de la solución ácida de la sal de diazonio a la solución acuosoalcalina o acuosoacética, o también a la suspensión acuosoacética, del componente de copulación o respectivamente de su solución en un disolvente orgánico miscible con el agua, de conveniencia a pH de 4 a 7.

10. El pH se ajusta ventajosamente por adición de un tampón. En calidad de tampones 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 dodecilbenceno o la sal sódica del ácido 1,1'-dinaftilmetansulfónico), productos
15. de la policondensación de óxidos de alquileo (como el producto de la acción de óxido de etileno sobre p-terci-octilfenilo) o ésteres alquílicos de sulforricinooleatos (como el sulforricinooleato de n-butilo). La dispersión
20. del componente de copulación puede contener también con ventaja coloides protectores (por ejemplo, metilcelulosa) o cantidades pequeñas de disolventes orgánicos inertes, insolubles o difícilmente solubles en agua (por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o
25. nitrados, como el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, los diclorobencenos o el nitrobenceno, o halohidrocarburos alifáticos, como el tetracloruro de carbono o el triclorooctileno) o disolventes orgánicos miscibles con el agua (como acetona, metilotilcetona,



metanol, etanol o isopropanol, y en particular la dimetilformamida);

- La copulación puede realizarse también 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 una copulación inmediata de los componentes. La dispersión de colorante que se origina se extrae constantemente de la tobera mezcladora y se separa por filtración el colorante.
- 5.
- 10.

- En lugar de las sales de diazonio es posible emplear también los compuestos diazoamínicos respectivos. Estos se obtienen por procedimiento conocido mediante copulación de una sal de arildiazonio con una amina primaria, o de preferencia secundaria. Para este fin son aptas las más diversas aminas; por ejemplo, aminas alifáticas, como la metilamina, la etilamina, la etanolamina, la propilamina, la butilamina, la hexilamina y en particular la dimetilamina, la dietilamina, la dietanolamina, la metiletanolamina, dipropilamina o la dibutilamina, el ácido aminoacético, /^{el} ácido metilaminoacético, el ácido butilaminoacético, el ácido aminoetansulfónico, el ácido metilaminoetansulfónico, el ácido guaniletansulfónico y el ácido beta-aminoetil-sulfúrico, aminas alicíclicas, como la ciclohexilamina, la N-metilciclohexilamina y la dicitclohexilamina, aminas aromáticas, como el ácido 4-aminobenzoico, el ácido sulfanílico, el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico, la (4-sulfofenil)-
- 15.
- 20.
- 25.



5. -guanidina, el ácido 4-N-metilaminobenzoico, el ácido 4-etilaminobenzoico, el ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico y el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico, aminas heterocíclicas, como la piperidina, la morfolina, la pirrolidina y el dihidroindol, y por último también la cianamida sódica o la diciandiamida.

10. Normalmente los compuestos diazoamínicos resultantes tienen solubilidad difícil en agua fría y pueden separarse en forma cristalizada del medio reaccional, eventualmente después de precipitados por salificación. En muchos casos pueden utilizarse para la ulterior conversión las tortas húmedas procedentes de la prensa. En casos individuales puede resultar conveniente deshidratar las diazoamidas, antes de la reacción, por secado en vacío.

20. La copulación del compuesto diazoamínico con el componente de copulación se efectúa en un disolvente orgánico; por ejemplo, en clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenceno, piridina, etilenglicol, éter monoetílico o monometílico de etilenglicol, dimetilformamida, ácido fórmico o ácido acético. El empleo de disolventes que sean miscibles con agua no es necesario, pueden emplearse los compuestos diazoamínicos en forma anhidra. Pueden utilizarse, por ejemplo, las tortas húmedas de agua procedentes del filtro de succión.

25. Por último, la copulación es factible también suspendiendo la amina con el componente de copulación, en la relación molar de 1:1, en un disolvente



orgánico 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.

5. Gracias a su insolubilidad, los pigmentos resultantes pueden aislarse por filtración de las mezclas de reacción. Dado que los productos secundarios quedan en la solución, los pigmentos resultantes aparecen con pureza extraordinaria. Está indicado un tratamiento
10. ulterior con disolventes orgánicos, especialmente en el caso de los pigmentos que se obtengan por la vía de la copulación acuosa. Para ello los pigmentos brutos obtenidos se calientan en un disolvente orgánico indiferente, como éter monometílico de metilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, dimetilformamida, N-metilpirrolidona,
15. mono- o di-clorobenceno, tolueno, xileno o nitrobenceno, después de lo cual quedan en forma de polvo fino.

- Los nuevos colorantes constituyen pigmentos puros y de colorido intenso, que gracias a sus propiedades favorables, como resistencia a la migración y a la luz, son utilizables para las más diversas aplicaciones pigmentarias. Se prestan de manera excelente para la industria de los colores de estampación, pero también para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto; por ejemplo, de éteres y ésteres de celulosa,
20. superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres, acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como las resinas de polimerización o las de
- 25.



condensación (por ejemplo, aminoplastos), en particular resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas (como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo y ésteres de ácido poliacrílico), goma, caseína, silicona y resinas de silicona, 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 barnices o lacas o de colores para estampar. Según la finalidad de empleo, resulta ventajoso utilizar los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados.

15. Las tinturas que se obtienen se distinguen por buenas propiedades generales de solidez, particularmente por buena solidez a la luz, a la migración y al sobrelaqueado.

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

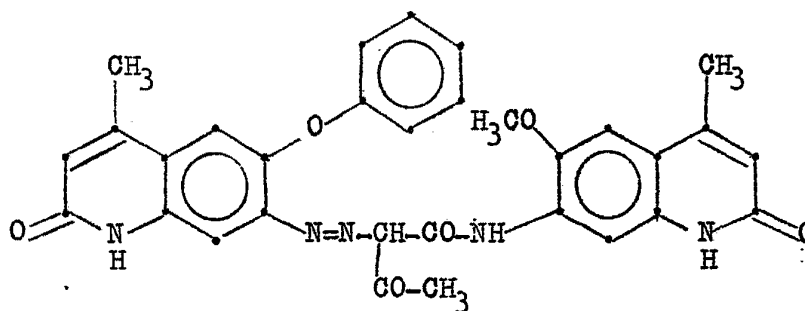
25. Mientras se refrigera con hielo, se diazoan de la manera ordinaria 2,66 partes de 4-metil-6-fenoxi-7-amino-quinolona-(2) en 100 partes de agua con 2,5 volúmenes de ácido clorhídrico 10 N y 2,5 volúmenes de solución 4 N de nitrito sódico. Se clarifica la solución por filtración.

Aparte Iso depositan 2,88 partes de 4-metil-6-



5. -metoxi-7-acetoacetilaminoquinolona-(2) en 200 volúmenes de dimetilformamida. Después de añadir 3 partes de acetato sódico anhidro, se vierte en unos 2 minutos la solución diazoica anterior. Se agita la mezcla de copulación por algunos minutos todavía, a la temperatura del ambiente, se separa por filtración el pigmento formado, se le lava con agua caliente y con metanol y se le seca. Se obtiene el producto en forma de una masa parda, de grano duro. Esta masa obtiene su forma utilizable colorísticamente al tratarla en N-metilpirrolidona hirviente durante media hora. Después de aislamiento a la temperatura del ambiente, lavado con metanol y secado, el pigmento aparece en forma de polvo amarillo de grano suave. Tiñe el cloruro de polivinilo en tono amarillo, sólido a la luz y a la migración, y corresponde a la fórmula
- 10.
- 15.

20.



25.

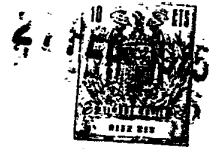
En la tabla que sigue se reseñan otros pigmentos más que se obtienen por la misma vía cuando se copula el compuesto diazoico de la amina indicada en la columna I con el componente de copulación indicado en la columna II. La columna III indica el matiz que tiene en el cloruro de polivinilo el colorante pigmentario obtenido.



	I	II	III
	2 4-metil-6-cloro-7-amino-quinolona-(2)	4-metil-7-cloro-6-acetoacetilamino-quinolona-(2)	amarillo
5.	3 4-metil-6-metoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	rojiamarillo
	4 4,6-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
	5 4-metil-7-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo
10.	6 4-metil-7-cloro-6-amino-quinolona-(2)	"	roji-amarillo
	7 4,8-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
	8 4-metil-7-amino-quinolona-(2)	4-metil-6-cloro-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)	verdi-amarillo
15.	9 4,6-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
	10 4,8-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo
	11 4-metil-6-metoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
20.	12 4-metil-6-fenoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo
	13 4-metil-6-cloro-7-amino-quinolona-(2)	"	id.
25.	14 4-metil-7-cloro-6-amino-quinolona-(2)	"	id.



	I	II	III
15	4-metil-7-amino-4-quinolona-(2)	4,8-dimetil-7-acetacetilamino-quinolona-(2)	verdi-amarillo
16	4,6-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	roji-amarillo
17	4,8-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
18	4-metil-6-metoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	anaranjado
19	4-metil-6-fenoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo
20	4-metil-6-cloro-7-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
21	4-metil-7-cloro-6-amino-quinolona-(2)	"	roji-amarillo
22	4-metil-7-amino-quinolona-(2)	4-metil-7-acetacetil-amino-quinolona-(2)	verdi-amarillo
23	4,6-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	roji-amarillo
24	4-metil-6-metoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	roji-amarillo
25	4-metil-6-fenoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo
26	4-metil-6-cloro-7-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
27	4-metil-7-cloro-6-amino-quinolona-(2)	"	roji-amarillo



	I	II	III
	28 4-metil-7-amino-quinolona-(2)	4,6-dimetil-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)	verdi-amarillo
5.	29 4,8-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	id.
	30 4-metil-6-metoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	roji-amarillo
	31 4-metil-6-fenoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo
10.	32 4-metil-6-cloro-7-amino-quinolona-(2)	"	id.
	33 4-metil-7-amino-quinolona-(2)	4-metil-6-fenoxi-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)	id.
15.	34 4,6-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	id.
	35 4-metil-6-metoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
	36 4-metil-6-fenoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo
20.	37 4-metil-6-cloro-7-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo
	38 4-metil-7-cloro-6-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
	39 4-metil-7-amino-quinolona-(2)	4-metil-6-metoxi-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)	amarillo
25.	40 4,6-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo



	I	II	III
	41 4,8-dimetil-7-amino-quinolona-(2)	4-metil-6-metoxi-7-acetacetilamino-quinolona-(2)	verdi-amarillo
5.	42 4-metil-6-metoxi-7-amino-quinolona-(2)	"	amarillo
	43 4-metil-6-cloro-7-amino-quinolona-(2)	"	id.
	44 4-metil-7-cloro-6-amino-quinolona-(2)	"	verdi-amarillo
10.	45 4-metil-6-fenoxi-7-amino-quinolona-(2)	4-metil-7-cloro-6-acetacetilamino-quinolona-(2)	amarillo
	46 4-metil-6-(4'-cloro-fenoxi)-7-amino-quinolona-(2)	4-metil-7-acetacetilamino-quinolona-(2)	id.
	47 "	4,6-dimetil-7-acetacetilamino-quinolona-(2)	verdi-amarillo
15.	48 "	4,8-dimetil-7-acetacetilamino-quinolona-(2)	id.
	49 "	4-metil-6-metoxi-7-acetacetilamino-quinolona-(2)	amarillo
20.	50 "	4-metil-6-fenoxi-7-acetacetilamino-quinolona-(2)	verdi-amarillo
	51 "	4-metil-6-cloro-7-acetacetilamino-quinolona-(2)	verdi-amarillo
	52 "	4-metil-7-cloro-8-acetacetilamino-quinolona-(2)	id.
25.	53 "	4-metil-7-cloro-8-acetacetilamino-quinolona-(2)	id.



	I	II	III
	54 4,5,8-trimetil-6-amino-quinolona-(2)	4-metil-7-acetoacetil-amino-quinolona-(2)	amarillo
5.	55 "	4,6-dimetil-7-acetoacetil-amino-quinolona-(2)	id.
	56 "	4,8-dimetil-7-acetoacetil-amino-quinolona-(2)	roji-amarillo
10.	57 4,5-dimetil-8-metoxi-6-amino-quinolona-(2)	4,8-dimetil-7-acetoacetil-amino-quinolona-(2)	roji-amarillo
	58 "	4-metil-6-fenoxi-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)	amarillo
	59 4-metil-5,8-dietoxi-6-amino-quinolona-(2)	"	id.
15.	60 4-metil-6-amino-7,8-benzo-quinolona-(2)	"	id.
	61 "	4-metil-6-cloro-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)	anaranjado
	62 "	4-metil-7-cloro-6-acetoacetilamino-quinolona-(2)	id.
20.	63 4-metil-5,8-dietoxi-6-amino-quinolona-(2)	4,8-dimetil-7-acetoacetilamino-quinolona-(2)	roji-amarillo

EJEMPLO 64

25. Se remueven 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 en vaivén en una calandria



de dos rodillos, a 140° y durante 7 minutos. Se obtiene una hoja teñida de amarillo, de buena solidez a la luz y a la migración.

EJEMPLO. 65

5. En una trituradora Engelsmann se tritura finamente 1,00 g del pigmento preparado según el Ejemplo 1 con 4,00 g de barniz para estampar de la composición:

10. 29,4 % de aceite de linaza cocido (300 poises),
67,2 % de aceite de linaza cocido (20 poises),
2,1 % de octoato de cobalto (8 % de Co) y
1,3 % de octoato de plomo (24 % de Pb)

y luego, con ayuda de un clisé, se imprime por el procedimiento de imprenta sobre papel para impresiones artísticas, con 1 g por m². Se obtiene un matiz amarillo de viso anaranjado, puro e intenso, con buena transparencia y buen brillo. En tricromía o tetracromía pueden crearse por sobreimpresión sobre azul tonos verdes muy brillantes.

15. Este pigmento se presta también para otros procedimientos de impresión, como bajorrelieve, impresión ofset, impresión flexo, etc., y da asimismo en ello muy buenos resultados.

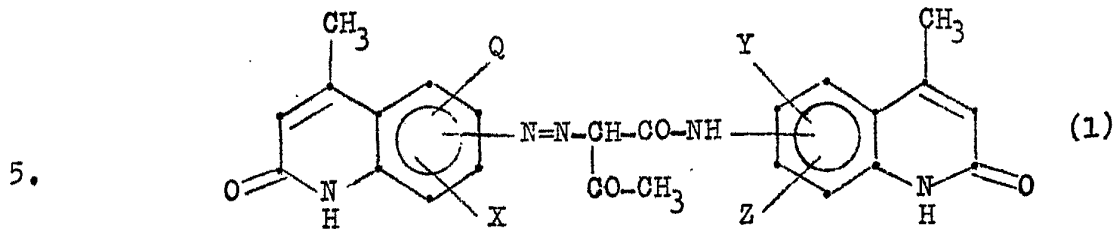
= . =

N O T A

25. 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 2830/74 del 28 de Febrero de 1974.



1. Procedimiento para la preparación de nuevos pigmentos azoicos, de la fórmula

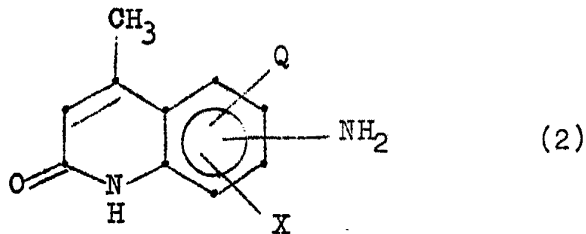


en la que

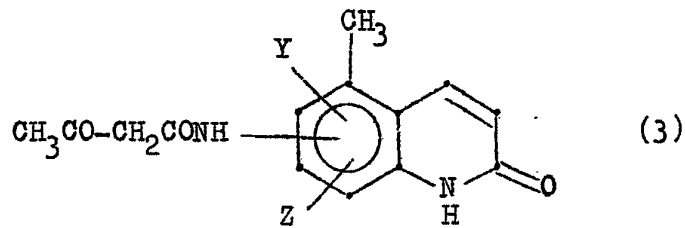
10. Q, X, Y y Z significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o grupos (que pueden estar substituidos por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono) de arilo o ariloxilo, además de que

15. Q y X o respectivamente Y y Z pueden también estar cerrados por medio de átomos de carbono contiguos, formando un anillo isocíclico, aptos para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto, caracterizado por copularse un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula

20.



con una arilida de ácido acetocético de la fórmula



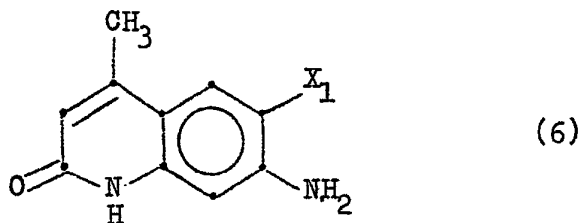
5. cuyos substituyentes tienen el significado antes expuesto.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado selectivamente por copularse un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula (2) con una arilida de ácido acetoacético de la fórmula (3) en que Q, X, Y y Z significan átomos de hidrógeno o de cloro o grupos de metilo, etilo, etoxilo, metoxilo, fenilo o fenoxilo.

10.

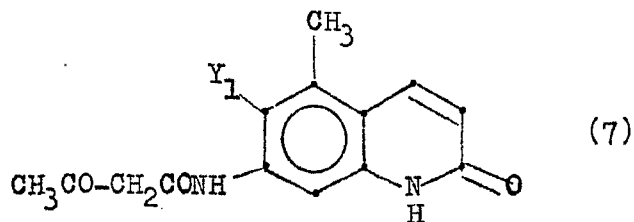
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado más particularmente, por copularse un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula

15.



con una arilida de ácido acetoacético de la fórmula

25.



27 FEB. 1975

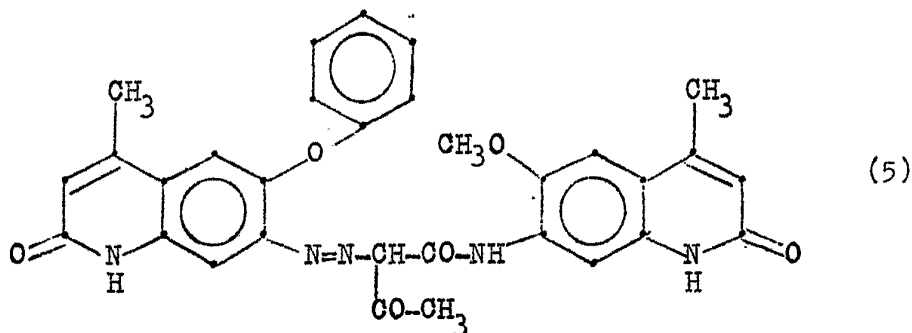
donde

X_1 e Y_1 significan átomos de hidrógeno o de cloro, grupos de metilo, etilo, metoxilo o etoxilo o grupos (eventualmente substituidos por 1 o 2 átomos de cloro o por grupos de metilo) de fenilo o fenoxilo.

5.

4. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque en una forma preferente de realización se obtiene un pigmento azoico de la fórmula

10.



15:

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por someterse a un tratamiento ulterior con disolventes orgánicos los pigmentos azoicos obtenidos.

6. Procedimiento para la preparación de nuevos pigmentos azoicos.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 27 de Febrero 1975

P. a. *[Signature]*

[Signature]