

ES **445341** AT

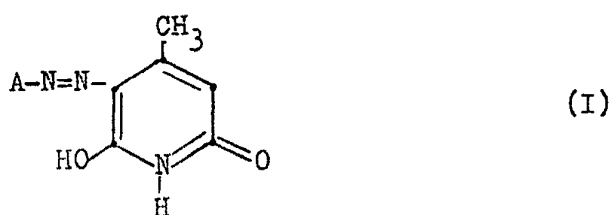


PATENTE DE INVENCION

1. PROPIEDAD INDUSTRIAL 2. NÚMERO 2238/75		3. FECHA 21 Febrero 1975		4. PAIS Suiza	
5. FECHA DE PUBLICIDAD		6. CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B		7. PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
8. TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PIGMENTOS AZOICOS"					
9. SOLICITANTE (S) CIBA-GEIGY AG					
10. DOMICILIO DEL SOLICITANTE Basilea (Suiza)					
11. INVENTOR (ES) Dr. Stefan HARI - Rolf MULLER - Dr. Rudolf MORY					
12. ATRIBUCION CIBA-GEIGY AG					
13. REPRESENTANTE JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial Propiedad Industrial					

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos pigmentos azoicos de la fórmula

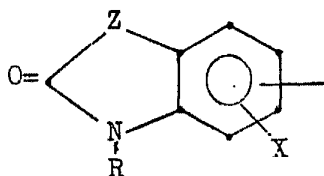


en la que

A significa el radical de un componente diazoico heterocíclico.

10. Se prefieren los pigmentos de la fórmula (I) en los que A significa un radical heterocíclico que está unido con el grupo azoico por medio de un anillo bencénico.

15. Tienen interés particular los pigmentos azoicos de la fórmula (I) en los que A representa un radical de la fórmula



20. donde

R significa un átomo de H, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C o un radical fenílico, eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C,

25.

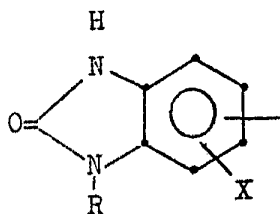
X significa un átomo de H o de halógeno, un grupo alquílico o alcoílico con 1 a 4 átomos de C o un grupo fenoxílico y  
Z significa un puente de uno o dos eslabones, en particular un átomo de O o de S o un grupo de la fórmula  $\begin{matrix} -N- \\ | \\ R \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -C=CH- \\ | \\ OH \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -C=CH- \\ | \\ R \end{matrix}$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-CONH$  o  $-N=C-R$ , donde R tiene el mismo significado que se le ha asignado antes.

5.

10.

Se prefieren especialmente los pigmentos azoicos de la fórmula (I) en los que A significa un radical de la fórmula

15.

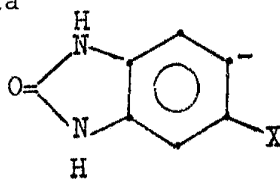


en la que

R y X tienen el mismo significado que antes,

y en particular aquellos en los que A significa un radical de la fórmula

20.

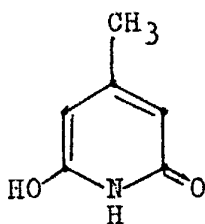


donde

X tiene el mismo significado que antes.

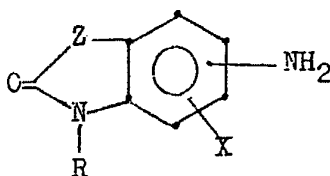
25.

Se llega a los nuevos pigmentos si se copula el compuesto diazoico de una amina heterocíclica con la piridona de la fórmula



5. En calidad de componentes diazoicos se emplean de preferencia las aminas heterocíclicas cuyo anillo heterocíclico está unido con el grupo amínico por medio de un radical bencénico.

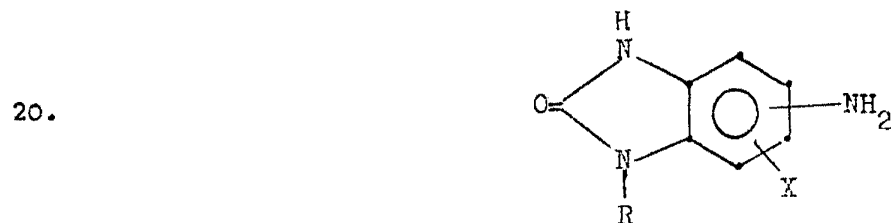
10. Tienen interés especial como componentes diazoicos las aminas de la fórmula



en la que

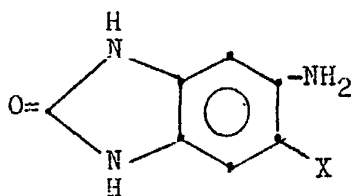
15. R, X y Z tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

Se prefieren las aminobencimidazolonas de la fórmula



en la que

25. R y X tienen el mismo significado que antes, y en particular las de la fórmula



A título de ejemplos cabe reseñar las aminas siguientes:

- la 5-amino-bencimidazolona
- la 5-amino-1-metil-bencimidazolona
- 5. la 5-amino-1-n-butil-bencimidazolona
- la 5-amino-1-fenil-bencimidazolona
- la 5-amino-1-p-clorofenil-bencimidazolona
- la 5-amino-1-p-metilfenil-bencimidazolona
- la 5-amino-1-p-metoxifenil-bencimidazolona
- 10. la 5-amino-1-p-acetilaminofenil-bencimidazolona
- la 5-amino-6-cloro-bencimidazolona
- la 5-amino-6-bromo-bencimidazolona
- la 5-amino-6-metil-bencimidazolona
- la 5-amino-6-metoxi-bencimidazolona
- 15. la 6-amino-benzoxazolona
- la 6-amino-5-cloro-benzoxazolona
- la 6-amino-5-metil-benzoxazolona
- la 6-amino-5-cloro-benzotiazolona
- la 6-amino-5-metil-benzotiazolona
- 20. la 6-amino-quinazolona-(4)
- la 6-amino-2-metil-quinazolona-(4)
- la 6-amino-2-metoxi-quinazolona-(4)
- la 6-amino-7-cloro-2-metil-quinazolona-(4)
- la 6-amino-2-fenil-quinazolona-(4)
- 25. la 6-amino-2-(4'-metoxifenil)-quinazolona-(4)
- la 6-amino-2-(4'-metilfenil)-quinazolona-(4)
- la 7-amino-quinazolona-(4)

- la 2-(4'-aminofenil)-quinazolona-(4)  
la 2-(3'-aminofenil)-quinazolona-(4)  
la 2-(4'-amino-3'-metoxifenil)-quinazolona-(4)  
la 2-(4'-amino-3'-clorofenil)-quinazolona-(4)  
5. la 2-(3'-amino-4'-metilfenil)-quinazolona-(4)  
la 6-amino-2,4-dihidroxiquinazolona  
la 2-(4'-aminofenil)-4,6-dihidroxi-1,3-diacina  
la 4-(4'-aminofenil)-2,6-dihidroxi-1,3,5-triacina  
la 7-amino-fenomorfolona-(3)  
10. la 6-amino-fenomorfolona-(3)  
la 7-amino-6-cloro-fenomorfolona-(3)  
la 7-amino-6-metil-fenomorfolona-(3)  
la 7-amino-6-metoxi-fenomorfolona-(3)  
la 6-amino-quinolona-(2)  
15. la 6-amino-4-metil-quinolona-(2)  
la 7-amino-4,6-dimetil-quinolona-(2)  
la 6-amino-7-cloro-4-metil-quinolona-(2)  
la 7-amino-4-metil-6-metoxi-quinolona-(2)  
la 6-amino-1,3-dihidroxi-isoquinolina  
20. la 6-amino-2,4-dihidroxi-quinolina  
la 6-amino-2,3-dihidroxi-quinoxalina  
y asimismo  
la 5-(4'-amino-2'-metil-fenilazo)-bencimidazolona  
la 5-(4'-amino-2'-metil-5'-metoxi-fenilazo)-bencimidazolona  
25. zolona  
la 5-(4'-amino-2,5'-dimetoxi-fenilazo)-bencimidazolona y  
la 6-amino-7-cloro-2,3-dihidroxi-quinoxalina.

La 2-hidroxi-4-metil-piridona-(6) que sirve de componente de copulación constituye un compuesto conocido.

- La copulación se produce convenientemente
5. por adición gradual de la solución acuosa de la sal de diazonio a la solución del componente de copulación en un disolvente orgánico miscible con el agua (como, por ejemplo, dimetilformamida) o por adición gradual de la solución acuosoalcalina del componente de copulación a
10. la solución ácida de la sal de diazonio. La copulación se lleva a cabo de conveniencia con pH de 4 a 6.

- El índice de pH se ajusta 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
15. fosfórico o especialmente 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
20. de dodecilbenceno, o la sal sódica del ácido 1,1'-naftilmetansulfónico, productos de la policondensación de óxidos de alquileo, como el producto de la actuación del óxido de etileno sobre el p-terciocetilfenilo, y asimismo ésteres alquílicos de sulforricinooleatos,
25. por ejemplo sulforricinooleato de n-butilo. La dispersión del componente de copulación puede también contener

con ventaja coloides protectores (por ejemplo, metilcelulosa) o cantidades pequeñas de disolventes orgánicos inertes, difícilmente solubles en agua o insolubles 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 también disolventes orgánicos miscibles con el agua (como acetona, metiletilcetona, metanol, etanol o isopropanol, pero en particular dimetilformamida).

En virtud de su insolubilidad, los pigmentos resultantes pueden aislarse de las mezclas reaccionales por filtración. Resulta ventajoso tratar posteriormente los pigmentos obtenidos con un disolvente orgánico, de preferencia uno que hierva por encima de los 100° C. Como disolventes de esta índole se muestran sumamente aptos los bencenos substituídos por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o de 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 quinolina, y también las cetonas, como la ciclohexanona, los éteres, como el éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, las amidas, como la dimetilformamida o la N-metil-pirrolidona, e igualmente el sulfóxido de dimetilo.

El tratamiento posterior se efectúa preferentemente por calentamiento del pigmento en el disolvente a temperatura de 100 a 250° C, con lo que en muchos casos se produce un engrosamiento del grano que repercute favorablemente en la resistencia a la luz y a la migración de los pigmentos obtenidos.

5.

La copulación puede realizarse también ventajosamente reuniendo continuamente en una tobera mezcladora la 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 originada se extrae constantemente de la tobera mezcladora y el colorante se separa por filtración.

10.

Finalmente, la copulación puede efectuarse también suspendiendo en un disolvente orgánico la amina que se ha de diazoar y el componente de copulación, en la relación molar de 1 : 1, y tratando la suspensión con un agente diazoante, en particular con un éster del ácido nitroso, como el nitrito de metilo, de etilo, de butilo, de amilo o de octilo.

15.

20.

Los nuevos colorantes constituyen pigmentos valiosos que en forma finamente dividida pueden emplearse para pigmentar material orgánico de peso molecular alto; por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa, como la etilcelulosa, la nitrocelulosa, el acetato de celulosa y el butirato de celulosa, resinas naturales o artificiales,

25.

- 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,
5. poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno, el poliacrilonitrilo y los ésteres poliacrílicos), poli- amidas, poliuretanos o poliésteres, goma caseína, silicona y resinas de silicona, sueltos o en mezclas.
10. Para ello es indiferente que dichos com- puestos de peso molecular alto se hallen en forma de masas plásticas, de fusiones o de soluciones para hilar, lacas o barnices, materiales de pintura o, en particular, colores para estampación o impresión. Según la finalidad
15. de empleo resulta ventajoso emplear los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados.
- Los nuevos pigmentos se distinguen por un matiz puro, gran intensidad de colorido y extraordinaria resistencia a la migración. Manifiestan también buena
20. resistencia a la luz y a la intemperie, lo mismo que buena dispersibilidad, transparencia, brillo y gran resistencia a los álcalis.
- En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en
25. peso y los porcentajes, porcentajes en peso; las tempe- raturas están expresadas en grados centígrados.

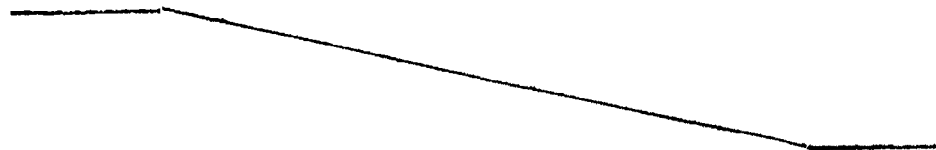
Ejemplo 1

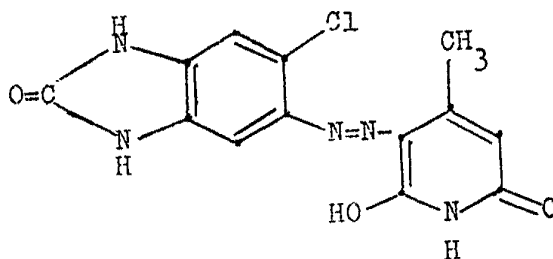
5. A 60°, se disuelven 5,5 partes de 5-amino-6-cloro-bencimidazolona en 80 volúmenes de ácido acético glacial. La solución parda se remueve con 8,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado, y la suspensión espesa que se origina (clorhidrato) se diluye con 16 partes de agua, se enfría hasta 5° y se trata a esta temperatura, durante 20 minutos, con 8,1 volúmenes de solución 4 N de nitrito sódico, a gotas. Luego se clarifica por filtración la solución diazoica, negra, obtenida.

10.

15. A continuación se disuelven 4,0 partes de 4-metil-6-hidroxipiridona-(2) al 94 % con 9 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 % en 140 partes de agua. La solución incolora se trata a gotas, a 5° y en 25 minutos, con la solución diazoica. Se origina así un precipitado rojo. Por adición lenta de 60 volúmenes de solución acuosa de hidróxido sódico al 30 % se ajusta la suspensión obtenida a un pH de 5 y se la agita durante 4 horas a temperatura ascendente hasta 20°, se la calienta durante 1 hora a 75° y se la filtra en caliente por succión. Se lava el residuo para eximirlo de las sales y se le seca en vacío a 60°. Se obtienen 9,1 partes (correspondientes al 91 % de la teoría) de un polvo de color rojo oscuro, de la fórmula

20.





5.

Mediante tratamiento final en sulfóxido de dimetilo (1 hora a 163°) se obtiene con este pigmento, incluyéndolo por laminación en cloruro de polivinilo, tinturas rojas sólidas. También las resinas de poliéster se tiñen con este pigmento en tonos rojos puros y muy sólidos.

10.

Análisis: Calc.: C 48,8 H 3,15 N 21,9 Cl 11,09 %  
Hall.: C 48,8 H 3,2 N 21,6 Cl 10,8 %

15.

La 5-amino-6-cloro-bencimidazolona puede prepararse de la manera siguiente:

20.

Se suspenden en 1000 volúmenes de ácido acético glacial 53,5 partes de 5-nitro-6-clorobencimidazolona y se hidrogena con hidrógeno en presencia de 5 partes de níquel de Raney, durante 18 horas y a temperatura de 25 a 30°. Absorción: 15,7 litros. En teoría: 16,8 litros.

25.

La solución resultante, de color azul claro, se filtra para separar el níquel de Raney, se diluye con 2000 partes de agua y se ajusta a pH 7 por adición de 1650 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 % en 3 horas y a temperatura de 10 a 20° (refrigeración externa con agua de hielo). El producto que así se precipita es separado por succión, mezclado con 400 partes

de agua en una mezcladora, filtrado por succión, lavado con 100 partes de agua y secado en vacío a 60°. Se obtienen 42,8 partes (93 % de la teoría) de un polvo de color beige. El punto de fusión del producto se halla en 288°, con descomposición. Una muestra recristalizada de nitrobenzeno se descompone a 290°.

5.

Análisis: Calc.: C 45,79 H 3,30 N 22,89 %

Hall.: C 46,1 H 3,3 N 22,5 %

En la tabla que sigue se reseñan otros pigmentos más que se obtienen si se copulan los compuestos diazoicos de las aminas heterocíclicas indicadas en la columna I con 4-metil-6-hidroxi-piridona-(2) siguiendo las indicaciones del Ejemplo 1. En la columna II se expone el matiz del cloruro de polivinilo teñido con el pigmento.

15.

	I	II
	2 4-metil-6-amino-7-cloroquinolona-(2)	anaranjado
	3 4-metil-6-cloro-7-aminoquinolona-(2)	anaranjado
	4 5-amino-bencimidazolona	rojo
20.	5 5-amino-6-metil-bencimidazolona	rojo
	6 6-metil-7-amino-fenomorfolona-(3)	anaranjado
	7 5-amino-6-metoxi-bencimidazolona	rojo pardusco
	8 7-amino-fenomorfolona-(3)	rojo
25.	9 6-metoxi-7-amino-fenomorfolona-(3)	rojo
	10 6-cloro-7-amino-fenomorfolona-(3)	amarillo
	11 6-amino-quinazolona-(4)	amarillo
	12 7-amino-quinazolona-(4)	amarillo
	13 1-metil-5-amino-bencimidazolona	rojo
30.	14 1-fenil-5-amino-bencimidazolona	rojo

Ejemplo 15

- Se realiza en 170 volúmenes de N-metilpirrolidona (1 hora a 163°) la recristalización del pigmento bruto obtenido según el Ejemplo 1. Se obtiene así un
5. pigmento rojoanaranjado que tiñe el cloruro de polivinilo y las resinas de poliéster en tonos anaranjados puros.

Análisis: Calc.: C 48,8 H 3,15 N 21,9 Cl 11,09 %  
Hall.: C 48,5 H 3,2 N 21,7 Cl 10,6 %

Ejemplo 16

10. Se trituran en una calandria de tres rodillos 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 1 con 36 g de hidrato de alúmina, 60 g de aceite de linaza de viscosidad mediana y 2 g de linoleato de cobalto. Los estampados rojos hechos con la pasta colorante resultante
15. son de colorido vivo y sólidos a la luz.

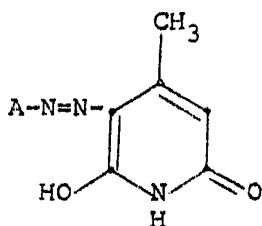
Ejemplo 17

20. Se mezclan conjuntamente 0,6 g del pigmento preparado según el Ejemplo 2 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 durante 15 minutos y a 160° C, para formar una hoja delgada. La tintura anaranjada que así se obtiene es de colorido intenso y sólida a la migración, al calor y a la luz.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suiza nº 2238/75 del 21 de Febrero de 1975.

5. 1. Procedimiento para preparar pigmentos azoicos de la fórmula

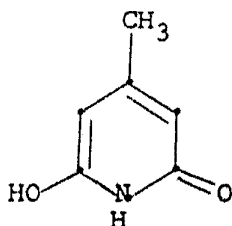


10. en la que

A significa el radical de un componente diazoico heterocíclico,

aptos para pigmentar material orgánico de peso molecular alto, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina heterocíclica con la piridona de la fórmula

- 15.

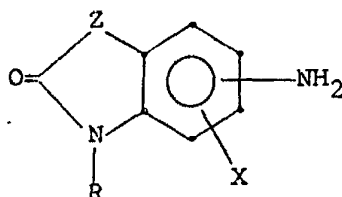


- 20.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de componente diazoico una amina heterocíclica cuyo anillo heterocíclico está ligado con el grupo amínico por medio de un anillo bencénico.

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

5.



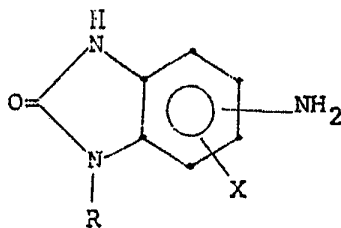
en la que

10. R significa un átomo de H, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de C o un radical fenílico, eventualmente substituido por átomos de halógeno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de C,

15. X significa un átomo de H o de halógeno, un grupo alquílico o alcoxílico con 1 a 4 átomos de C o un grupo fenoxílico y

20. Z significa un puente de uno o dos eslabones, en particular un átomo de O o de S o un grupo de la fórmula  $\begin{matrix} -N- \\ | \\ R \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -C=CH- \\ | \\ OH \end{matrix}$ ,  $\begin{matrix} -C=CH- \\ | \\ R \end{matrix}$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-CONH-$  o  $-N=C-R$ , donde R tiene el mismo significado que se le ha asignado antes.

25. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse en calidad de componente diazoico una amina de la fórmula

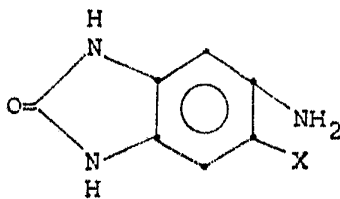


5. en la que

R y X tienen el mismo significado que en la reivindicación 3.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse en calidad de componente diazotico una amina de la fórmula

10.



15. en la que

X tiene el mismo significado que en la reivindicación 3.

6. Procedimiento para preparar pigmentos azoicos.

20. 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 20 Febrero 1976.

JAIMELIBERN  
P. D.  
  
Firmado: JCS E. POCRA