

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	405620
FECHA DE PRESENTACION	30 DIC. 1977

10 A1

20 JUL. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 59 676.9	30 de Diciembre 1.976	Alemania.-

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	

54 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la obtención de pigmentos de azoantraquinona.

71 SOLICITANTE (S)
Bayer Aktiengesellschaft.-

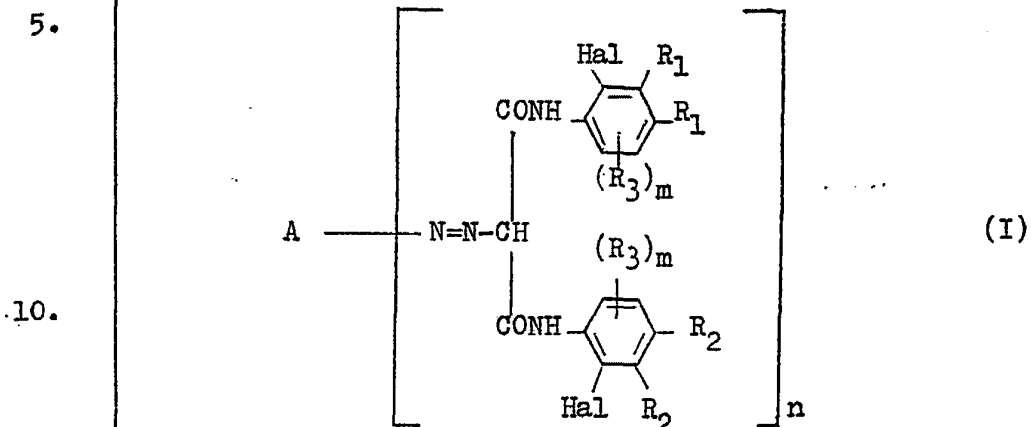
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Meinhard Rolf, Dr Rütger Neeff, Ing. Walter Müller

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Don José Miguel Gómez-Acebo Pombo.

El objeto de la presente invención son pigmentos de azoantraquinona de fórmula:



15. procedimientos para su obtención y su empleo.

En la fórmula (I) significan

Hal un átomo de halógeno tal como fluor, cloro, o bromo, uno de los sustituyentes R_1 representa halógeno, tal como fluor, cloro y bromo, y el otro representa hidrógeno, uno de los sustituyentes R_2 representa halógeno, tal como fluor, cloro y bromo, y el otro representa hidrógeno, R_3 representa un sustituyente, m representa 0, 1 ó 2, n representa 1 ó 2 y

25. A representa un resto de antraquinona en caso dado ulteriormente sustituido o más condensado.

30. Substituyentes R_3 adecuados son, por ejemplo, halógenos, tal como fluor, cloro y bromo, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , nitro, trifluormetilo, ciano o carbonamido o sulfonamido sustituidos en caso dado.

Como substituyentes de los grupos carbonamida y sulfonamida R_3 entran en consideración alquilo C_1-C_4 , fenilo o bencilo en caso dado substituidos por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , fluor, cloro, bromo o nitro.

5. Como restos de antraquinona mas condensados A entran en consideración antrapirimidina, isotiazolantrona, pirazolantrona, antrapiridona, ftaloilacridona y ftaloilbencimidazol.

Los radicales antraquinona y restos de antraquinona mas condensados pueden contener los siguientes substituyentes:

10. fluor, cloro, bromo, nitro, alquilo C_1-C_{12} , trifluormetilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, alcoxi C_1-C_4 , alquilamino C_1-C_{12} , ciclohexilamino, bencilamino, alquilmercapto C_1-C_4 , fenilmercapto que está opcionalmente substituido por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , cloro o nitro, alquilcarbonilo C_1-C_4 ,
15. alcocicarbonilo C_1-C_4 , fenilamino que está opcionalmente substituido por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , cloro o nitro, aminocarbonilo que está opcionalmente monosubstituido o disubstituido por alquilo C_1-C_4 , bencilo o fenilo, donde fenilo y bencilo pueden estar substituidos por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 ,
20. fluor, cloro, bromo o nitro, carboxilo, hidroxilo, alquilcarbonilamino C_1-C_4 , benzoilamino o naftoilamino opcionalmente substituido por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , cloro o nitro, alquilsulfonilamino C_1-C_4 o fenilsulfonilamino que está opcionalmente substituido por alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , cloro o nitro.

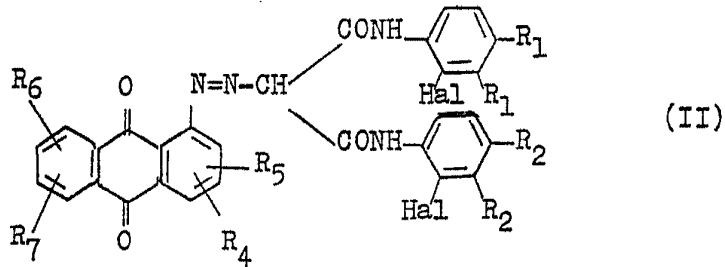
25. Aminoantraquinonas adecuadas o compuestos de aminoantraquinona mas condensados son, por ejemplo, 1-aminoantraquinona, 2-aminoantraquinona, 1-amino-2-cloroantraquinona, 1-amino-4-cloroantraquinona, 1-amino-5-cloroantraquinona, 1-amino-6-cloroantraquinona, 1-amino-6(7)-cloroantraquinona (mezcla), 1-amino-30. -5,8-dicloroantraquinona, 1-amino-2-bromoantraquinona, 1-amino-

- 2,4-dibromo-antraquinona, 1-amino-6,7-dicloroantraquinona, 1-amino-6-fluor-antraquinona, 1-amino-7-fluorantraquinona, 1-amino-6,7-difluorantraquinona, 2-amino-1-cloroantraquinona, 2-amino-3-cloroantraquinona, 2-amino-3-bromoantraquinona, 1-amino-4-nitroantraquinona, 1-amino-5-nitroantraquinona, 1-amino-2-metil-antraquinona, 1-amino-2-metil-4-cloroantraquinona, 1-amino-2-metil-4-bromoantraquinona, ácido 1-aminoantraquinona-2-carboxílico, 1-aminoantraquinona-2-carboxiamida, 1-aminoantraquinona-2-carboxilato de metilo, ácido 1-amino-4-nitroantraquinona-2-carboxílico, 1-amino-2-acetil-antraquinona, 1-amino-4-acetilamino-antraquinona, 1-amino-5-acetilaminoantraquinona, 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona, 1-amino-4-benzoilaminoantraquinona, 1-amino-8-benzoilaminoantraquinona, 1-amino-4-hidroxiantraquinona, 1-amino-5-hidroxiantraquinona, 1-amino-4-metoxiantraquinona, 1-amino-2-metoxi-4-hidroxiantraquinona, 1-amino-4-metilamino-antraquinona, 1-amino-4-bencilaminoantraquinona, 1-amino-4-ciclohexilaminoantraquinona, 1-amino-4-anilinoantraquinona, 1-amino-2-bromo-4-metilmercaptoantraquinona, 1-amino-4-(4-metilfenil-sulfonilamino)-2-feniltioantraquinona, 1-amino-6-metilmercapto-antraquinona, 2-fenil-6-amino-4,5-ftaloilbencimidazol, 6-cloro-2-amino-3,4-ftalilacridona, 7-cloro-2-amino-3,4-ftalilacridona, 5-cloro-8-amino-3,4-ftaloilacridona, 3-aminobenzantrona, 5-aminopirazolantrona, 4-aminoantrapirimidina, 6-aminoantrapirimidina, 6-amino-3-metil-antrapiridona, 7-amino-3-metil-antrapiridona, 1,5-diaminoantraquinona, 1,4-diaminoantraquinona, 1,8-diaminoantraquinona, 1,6-~~1~~,7-diamino-antraquinona (mezcla), 2,6-diaminoantraquinona, 1,5-diamino-4-cloroantraquinona, 1,4-diamino-5-nitroantraquinona, 1,5-diamino-2,4,6,8-tetrabromo-antraquinona, 1,5-diamino-4,8-dihidroxiantraquinona, 1,8-diamino-4,5-dihidroxiantraquinona, 4,4'-diamino-1,1'-diantrimida y

1-amino-2-bromo-4-(4-metilfenilsulfonilamino)-antraquinona.

Colorantes preferidos corresponden a la fórmula:

5.



10.

en la que

Hal, R₁ y R₂ tienen los significados anteriormente indicados, R₄ y R₆ significan hidrógeno, fluor, cloro, bromo, nitro,

15.

alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquilamino C₁-C₄, bencilamino, ciclohexilamino, alquilmercapto C₁-C₄, fenilmercapto que está opcionalmente substituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, clo-

20.

ro o nitro, alquilcarbonilo C₁-C₄, alcoxicarbonilo C₁-C₄, fenilamino que está opcionalmente substituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, cloro, o nitro, carbonamida que está opcionalmen-

25.

te mono o disubstituida por alquilo C₁-C₄, bencilo o fenilo, siendo posible que el fenilo esté substituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fluor, cloro, bromo o nitro, carboxilo, hidroxilo, alquilcarbonilamino C₁-C₄, alquilsulfonilamino C₁-C₄, benzilamino que está opcionalmente substituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, cloro, bromo o nitro o fenilsulfonilamino que está opcionalmente substituido por alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, cloro o nitro,

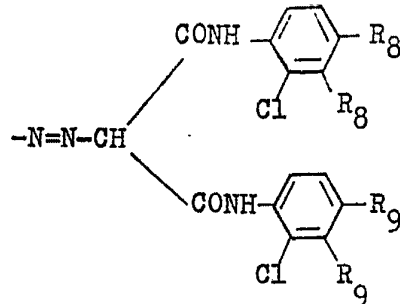
30.

R₅ significa hidrógeno, fluor, cloro, bromo o carboxilo y

R₇ significa hidrógeno, fluor, cloro, bromo, carboxilo o un

tituido por 1 ó 2 nitro o 1-5 cloro o bromo, alquilsulfonil-amino C₁-C₄, fenilasulfonilamino que está opcionalmente monosustituido por metilo, metoxi o cloro o el radical de fórmula:

5.



10.

donde

R_8 y R_9 tienen el significado anteriormente indicado.

Los azo pigmentos (I) se preparan por copulación de aminoantraquinonas diazotadas de fórmula:

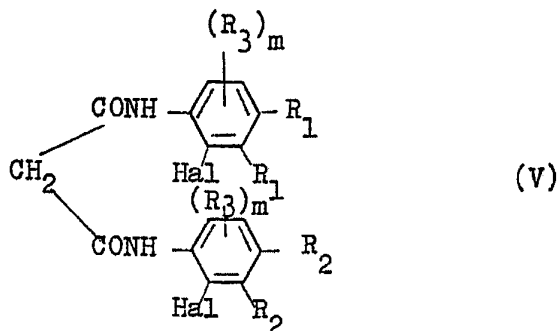
15.



en la que

A y n tienen los significados anteriormente citados, con dianilidas del ácido malónico de fórmula:

20.



25.

en la que

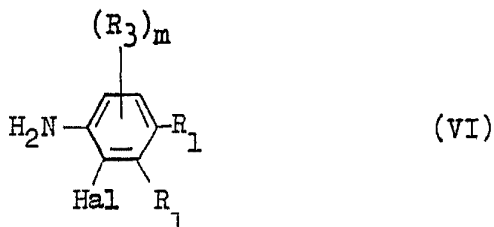
Hal , R_1 , R_2 , R_3 y m tienen los significados anteriormente indicados.

30.

- En general, la reacción de copulación se efectúa por diazotación de los diazo componentes (IV) con nitritos orgánicos, tal como nitrito de metilo, nitrito de etilo, nitrito de iso-amilo o, ventajosamente, con nitritos de glicoles y derivados del glicol tal como nitrito de metoxietilo o nitrito de etoxietilo o nitritos de metales alcalinos, tal como nitrito de sodio, en un disolvente orgánico, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, tetrametilenosulfona, tetrafenilurea, N-metilpirrolidona, nitrobenzeno, o-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, etilen glicol éter dimetilico, etilen glicol éter dietílico o ácido acético, en presencia de un ácido tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido benzenosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido naftaleno-2,6-disulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido dicloroacético, ácido 2,4-dicloro benzoico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido meleico, ácido tartárico o ácido tereftálico. A continuación se agita una suspensión de los componentes de la copulación convenientemente en el mismo disolvente.
- Después de que la copulación ha concluido, el producto bruto se purifica por elevación de la temperatura en la solución de copulación entre 90 y 200°C y se aísla por filtración.
- El procedimiento puede también variarse por introducción inicial del diazo componente y del componente de copulación en el disolvente orgánico y el nitrito de alquilo o el nitrito de metal alcalino se agrega de modo que la diazotación y copulación se efectúen simultáneamente. En esta variante del procedimiento también se efectúa un tratamiento de temperatura para purificar el pigmento así preparado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Los componentes de copulación de fórmula (V) se obtienen por reacción de un derivado funcional del ácido malónico con halogenoanilinas de fórmula:

5.



10.

en la que

Hal, R₁, R₃ y m tienen los significados anteriormente indicados.

15.

Derivados del ácido malónico y halogenoanilinas se hacen reaccionar en relación molar de 1:2 en general la halogenoanilina se emplea entre 0,1 y 10 veces en exceso. La reacción se efectúa a 120 - 220°C en masa o en un disolvente orgánico inerte, tal como 1,2-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, etilenglicol, éter dimetílico, etilenglicol éter dietílico, xileno o nitrobenzeno.

20.

Como derivados del ácido malónico pueden ser usados, en particular, los haluros del ácido malónico, ante todo el dicloruro del ácido malónico, los ésteres de dialquilo del ácido malónico, ante todo los ésteres de dimetilo y de dietilo, los iminoalquil éteres del ácido malónico, en particular los ésteres dimetílico y dietílico, así como malodinitrilos.

25.

Los pigmentos de fórmula I se obtienen en una forma conveniente para pigmento o pueden ser convertidos en la forma adecuada por post-tratamientos que son conocidos en si mismos, por ejemplo disolviendo o hinchando en ácidos inorgánicos fuertes, tal como ácido sulfúrico, y virtiéndole en hielo.

30.

5. También puede alcanzarse una división fina por molienda con o sin auxiliares de molienda, tales como sales inorgánicas o arena, en caso dado en presencia de disolventes, tales como tolueno, xileno, diclorobenceno o N-metilpirrolidona. La fuerza tintorial y la transparencia de los pigmentos pueden influenciarse por variación del post-tratamiento.

10. Los pigmentos de fórmula I son adecuados para las diferentes aplicaciones de los pigmentos debido a su solidez a la luz y a la migración. Los pigmentos según la invención pueden usarse para la preparación de sistemas pigmentados muy profundamente, tales como mezclas con otras sustancias, formulaciones, pinturas, pastas de estampado, papeles pintados y productos macromoleculares coloreados. Por mezclas con otros materiales pueden entenderse por ejemplo aquellas con pigmentos blancos inorgánicos como dióxido de titanio (rutilo) o cemento. Formulaciones son por ejemplo pastas fluidas con fluidos orgánicos o pastas y pastas finas con agua, agentes dispersantes y, en caso apropiado, medios de conserva. La noción pintura significa, por ejemplo, lacas con secado por oxidación o físico, lacas para esmalte, lacas reactivas, lacas de dos componentes, pinturas en dispersión para recubrimientos resistentes a la intemperie y pinturas a la cola. Por pastas de estampado deben entender aquellas para el estampado de papel, textiles y chapa metálica. Los productos macromoleculares pueden ser de origen natural como el caucho, obtenerse por modificación química como acetilcelulosa, butirato de celulosa o viscosa o prepararse sintéticamente como polimerisatos, productos de poliadición y policondensados. Pueden citarse masas plásticas como cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, propionato de polivinilo, poliolefinas por ejemplo polietile-

15.

20.

25.

30.

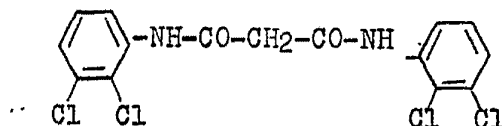
5. no o polipropileno, poliésteres por ejemplo tereftalato de polietileno, poliamidas, superpoliamidas, polimerisatos y copolimerisatos de ésteres acrílicos, metacrílicos acrilonitrilo, acrilamida, butadieno, estireno así como poliuretanos y policarbonatos. Las substancias pigmentadas con los productos reivindicados pueden presentarse en cualquier forma deseada.

10. Los pigmentos I según la invención son además excelentemente sólidos el agua, el aceite, a los ácidos, a la cal, a los álcalis, a los disolventes, al sobre lacado, al sobreinyectado, al sublimado, estables al calor, estables a la vulcanización, muy económicos y pueden distribuirse bien en masas plásticas.

EJEMPLO 1

15. Se agitan 20 g de malonato de dietilo y 50 g de 2,3-dicloroanilina en 100 ml de o-diclorobenceno a 170°C. Tras 6 horas, la mezcla se enfria bajo agitación, y el precipitado es filtrado, lavado con o-diclorobenceno y metanol y secado. Se obtienen 30 g (75 % de la teoria) del compuesto de fórmula:

20.



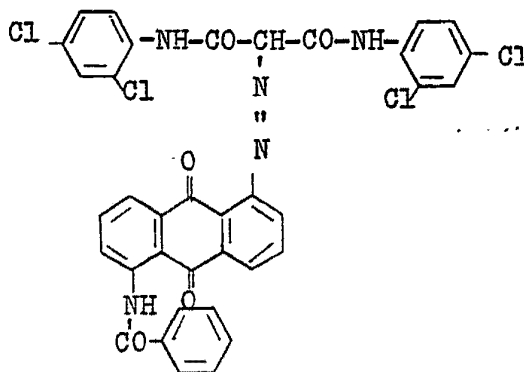
25. como una substancia cristalina, incolora de punto de fusión: 218-220°C.

EJEMPLO 2

30. a) En 150 ml de nitrobenzeno se agregan 7 g de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona (al 87 %), 8 g de 2,4,2',4'-tetracloromalondianilida y 5 g de ácido dicloroacético a 70°C con 4 g de

nitrito de isoamilo. Se agita durante 3 horas a 70°C y 1 hora a 140°C. Tras la refrigeración a 100°C se filtra, se lava con nitrobenzono y metanol y se seca. Se obtienen 11 g (83% de la teoría) del pigmento de fórmula:

5.



10.

como sustancia cristalina amarillo rojiza.

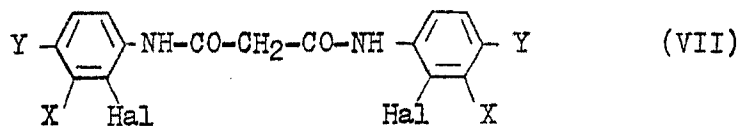
15.

b) En una mezcla de 100 ml de nitrobenzono, 7 g de 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona (al 87%), 8 g de 2,4,2',4'-tetracloromalondianilida y 3 g de nitrito de sodio se gotea, a 50°C, 8 g de ácido fórmico técnico (al 85%), se mantiene 3 horas a 50°C y se agita entonces 1 hora a 130°C. Tras filtración a 100°C y lavado con nitrobenzono, metanol y agua caliente se seca. Se obtienen 11 g (83 % de la teoría) del pigmento indicado en el ejemplo 2a.

20.

25.

Se obtienen otros pigmentos, con los tonos de color dados en la tabla siguiente, según el procedimiento dado en el ejemplo 2a, si en lugar de la 1-amino-5-benzoilaminoantraquinona se emplean las aminoantraquinonas dadas en la columna 2 y si en lugar de la 2,4,2',4'-tetracloromalondianilida se emplean componentes de copulación de fórmula (VII) con los restos Hal, X e Y dados en las columnas 3 a 5.



5.

10.

15.

Ejemplo	Aminoantraquinona	Hal	X	Y	Tono de color
3	1-aminoantraquinona	Cl	Cl	H	amarillo
4	1-aminoantraquinona	Cl	H	Cl	amarillo
5	1-aminoantraquinona	Br	H	Br	amarillo
6	1-amino-5-benzoil-amino-antraquinona	Cl	Cl	H	amarillo rojizo
7	2-aminoantraquinona	Cl	Cl	H	amarillo
8	1-amino-4-benzoilamino-antraquinona	Cl	H	Cl	rojo
9	1-amino-4-cloroantraquinona	Cl	Cl	H	amarillo
10	1-amino-2-metil-antraquinona	Cl	Cl	H	amarillo
11	ácido 1-aminoantraquinon-2-carboxílico	Cl	H	Cl	amarillo

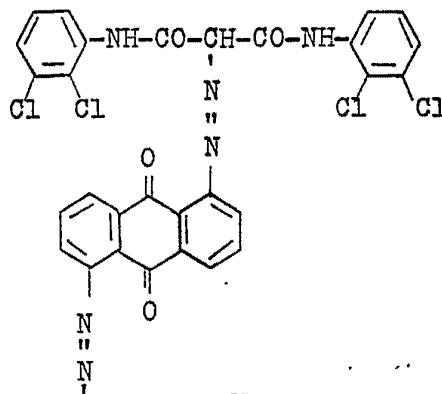
EJEMPLO 12

20.

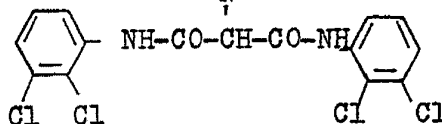
25.

Se agitan 6 g de 1,5-diaminoantraquinona en 80 ml de ácido acético y 15 ml de ácido clorhídrico concentrado durante 2 horas, a 5°C se mezclan con 12,5 ml de nitrito de sodio 4N, tras agitación durante 3 horas se diluye con 25 ml de agua y se filtra. El filtrado se gotea en una mezcla de 200 ml de dimetilformamida, 3 g de ácido sulfúrico concentrado y 19,6 g de 2,3,2',3'-tetracloromalondianilida. Se agita 3 horas a 50°C, 1 hora a 100°C y se filtra. Se obtienen 24 g (91 % de la teoría) del pigmento amarillo rojizo, de fórmula:

5.



10.



15.

EJEMPLO 13

Se obtiene otro pigmento amarillo rojizo por aplicación de la misma cantidad de 2,4,2',4'-tetracloromalondianilida en lugar de la 2,3,2',3'-tetracloromalondianilida.

20.

EJEMPLO 14

a) Se trituran 8 g del pigmento finamente dividido obtenido de acuerdo con el ejemplo 2 con una laca de esmaltado que comprende 25 g de aceite de coco-resina alquídica (40% de aceite de coco), 10 g de resina de melamina, 50 g de tolueno y 7 g de glicol monometil éter en una máquina automática Hoover-Muller de trituración. La mezcla se aplica al substrato a ser lacado, se endurece la laca por cochurado a 130°C y se obtienen lacados amarillos rojizos muy sólidos al sobrelacado y con excelente solidez a la luz y a la intemperie.

25.

Se obtienen esmaltados pigmentados con idénticas propiedades si se emplean 15-25 g de la resina alquídica indicada o de una resina alquídica a base de aceite de semillas de algodón, aceite de ricino deshidratado, aceite de ricino o ácidos grasos sintéticos y en lugar de la cantidad indicada

30.

de resina de melamina se emplean 10-15 g de la citada resina de malamina o de un producto de condensación de formaldehído con urea o con benzoguanamina.

5. b) Si se trituran, en lugar del pigmento indicado, 1 a 10 g de una mezcla de dióxido de titanio (tipo rutilo) con el pigmento indicado en el ejemplo 14a en proporciones de 0,5-50:1 en la laca citada en el ejemplo 14a, se obtienen, con el mismo procedimiento de elaboración, lacados con las mismas propiedades y con mayor contenido de dióxido de titanio tonos amarillos rojizos tirando a blanco.

EJEMPLO 15

15. Se trituran 6 g de pigmento finamente dividido según el ejemplo 6 en 100 g de una laca de nitrocelulosa, que está formada por 44 g de colodión de algodón (baja viscosidad, al 35%, butanol húmedo), 5 g de ftalato de dibutilo, 40 g de acetato de etilo, 20 g de tolueno, 4 g de n-butanol y 10 g de glicolmonometiléter. Tras pintado y secado se obtienen lacados amarillos rojizos con excelentes solidez a la luz y al sobrelacado. Se llega al mismo resultado empleando nitrolacas con 10-15 g de contenido en nitrocelulosa, 5-10 g de contenido en plastificante y 70-80 g de mezcla de disolventes bajo empleo preferente de ésteres alifáticos tal como acetato de etilo, acetato de butilo y aromáticos tal como tolueno y xileno y pequeñas proporciones de ésteres alifáticos tal como glicoléter y alcoholes tal como butanol. Por plastificantes pueden entenderse por ejemplo: ésteres del ácido ftálico tal como ftalato de dioctilo, ftalato de butilo, ésteres del ácido fosfórico, aceite de ricino solo o en combinación con resinas alquídicas modificadoras del aceite.

30. Se obtienen lacados con propiedades de solidez pare-

5. cidas empleando otras lacas alcohólicas, lacas de Zapon y lacas de nitrocelulosa con secado físico, lacas al aceite, lacas de resina sintética y combinaciones de nitro lacas que secan al aire y lacas de resinas epoxi que secan al aire y por cochurado, en caso dado en combinación con resinas de urea, de melamina, alquídicas o fenólicas.

EJEMPLO 16

10. Se trituran 5 g del pigmento finamente dividido, según el ejemplo 4, en 100 g de una resina de poliéster insaturada, que seca sin parafina, en un molino de bolas de porcelana. Con el triturado se amasan bien 10 g de estireno, resina de melamina-formaldehído al 59 % y 1 g de una pasta formada por 40 g de peróxido de ciclohexanona, y 60 % de ftalato de dibutilo y a continuación se mezclan 4 g de disolución de secado (naftenato de cobalto al 10% en trementina mineral) y 1 g de disolución de aceite de silicona (al 1 % en xileno). Se aplica la mezcla sobre madera preparada y se obtiene un lacado amarillo muy brillante, estable al agua y sólido a la intemperie con una excelente solidez a la luz.

20. Si se emplean, en lugar de la laca de reacción a base de resina de poliéster insaturada, lacas de resina epoxido amino-curables, que contienen dipropilendiamina como amino componente, se obtienen lacados amarillos con excelente solidez a la intemperie y al sangrado.

25. EJEMPLO 17

30. Se trituran 100 g de una disolución al 65 % de un poliéster alifático con aproximadamente 8 % de grupos hidróxilo libres en glicolmonoetiléter-acetato con 5 g del pigmento obtenido según el ejemplo 2 y a continuación se mezcla bien con 44 g de una disolución al 65 % del producto de reacción

de 1 mol de trimetilolpropano con 3 moles de toluilen-diisocianato. Sin perjuicio del tiempo de cochrado se producen tras aplicación de la mezcla y reacción de los componentes, lacados de poliuretano muy brillantes amarillos rojizos con excelente solidez al sangrado, a la luz y a la intemperie.

5.

Se obtienen pigmentados con propiedades semejantes por aplicación de otras lacas de dos componentes a base de isocianatos aromáticos o alifáticos y de poliéteres o poliésteres que contienen grupos hidroxilo, así como con lacas de poliisocianato que dan lacados de poliurea con secado en presencia de humedad.

10.

EJEMPLO 18

Se mezclan 5 g de una pasta fina, obtenida por amasado de 50 g del pigmento obtenido de acuerdo con el ejemplo 6 con 15 g de un éter aril poliglicólico-emulsionante y 35 g de agua, con 10 g de barita, como carga, 10 g de dióxido de titanio (tipo rutilo), como pigmento blanco y 40 g de una pintura en dispersión acuosa que contiene aproximadamente 50 % de acetato de polivinilo. La pintura se aplica con brocha y tras secado se obtiene una pintura amarilla rojiza con muy buena solidez a la cal y al cemento así como excelente solidez a la intemperie y a la luz.

15.

20.

La pasta fina obtenida por amasado es muy conveniente para pigmentar pinturas en dispersión de acetato de polivinilo claras, pinturas en dispersión que contienen copolímeros de estireno y ácido maleico como aglutinante y pinturas en dispersión a base de propionato de polivinilo, polimetacrilato o butadieno/estireno.

25.

EJEMPLO 19

Se mezclan 10 g de la pasta de pigmento mencionada

30.

5. en el ejemplo 18 con una mezcla de 5 g de tiza y 5 g de una solución al 50 % de cal. Se obtiene una pintura para papel de pared amarilla rojiza, con la que se obtienen excelentes recubrimientos sólidos a la luz. Para la obtención de la pasta de pigmento pueden emplearse también otros emulsionantes no ionogenos tal como el producto de reacción de nonilfenol con óxido de etileno o humectantes ionogenos, tal como sales sódicas de ácidos alquilarilsulfónicos, por ejemplo de los ácidos dinaftilmetanodisulfónicos, sales sódicas de ésteres de ácidos grasos sulfónicos substituidos y sales sódicas de ácidos parafinsulfónicos en combinación con éteres de alquilpoliglicol.
- 10.

EJEMPLO 20

15. Una mezcla de 65 g de cloruro de polivinilo, 35 g de ftalato de diidooctilo, 2 g de dibutilzinomercaptido, 0,5 g de dióxido de titanio y 0,5 g de pigmento del ejemplo 6 se colorea en una calandra mezcladora a 165°C. Se obtiene una masa amarilla rojiza intensa, que puede servir para la fabricación de hojas o de cuerpos moldeados. La coloración se destaca por excelente solidez a la luz y muy buena solidez a los plastificantes.
- 20.

EJEMPLO 21

25. Se mezclan 0,2 g del pigmento según el ejemplo 2 con 100 g de granulados de polietileno, de polipropileno o de poliestireno. La mezcla puede ser, bien inyectada directamente a 220 hasta 280°C en una inyectora, o bien puede elaborarse en una extrusora en forma de varillas coloreadas o en una calandra en forma de pieles coloreadas. Las varillas o bien las pieles se granulan en caso dado y se inyectan en una inyectora.
- 30.

- Los artículos moldeados amarillos rojizos poseen muy buena solidez a la luz y a la migración. De forma análoga pueden colorearse a una temperatura comprendida entre 280 y 300°C, en caso dado bajo atmósfera de nitrógeno, poliamidas sintéticas de caprolactama o ácido adipico y hexametildiamina o los condensados de ácido tereftálico y etilenglicol.
- 5.

EJEMPLO 22

- Se mezclan 1 g del pigmento según el ejemplo 6, 10 g de dióxido de titanio (tipo rutilo) y 100 g de un copolimerizado en forma de polvo a base de acrilonitrilo-butadieno-estireno y se colorea en una calandra a una temperatura comprendida entre 140 y 180°C. Se obtiene una piel amarilla rojiza, que se granula y se inyecta en una maquina de inyección a una temperatura comprendida entre 200 y 250°C. Se obtienen cuerpos moldeados amarillos rojizos con muy buena solidez a la luz y a la migración así como con excelente solidez al calor.
- 10.
- 15.

- De forma análoga, pero a temperaturas comprendidas entre 180 y 220°C y sin adición de dióxido de titanio se colorean materiales plásticos a base de acetato de celulosa, butirato de celulosa y sus mezclas con propiedades semejantes.
- 20.

EJEMPLO 23

- Se mezclan 0,2 g del pigmento según el ejemplo 2 en forma finamente dividida con 100 g de un material plástico a base de policarbonato en una extrusora o una amasadora de tornillo a una temperatura comprendida entre 250 y 280°C y se elabora en forma de granulado. Se obtiene un granulado transparente amarillo rojizo con excelente solidez a la luz y al calor.
- 25.

EJEMPLO 24

- Se mezcla bien entre si 90 g de un polipropilenglicol ligeramente ramificado con un peso molecular de 2500 y un indi-
- 30.

5. ce de hidroxilo de 56, 0,25 g de endoetilenspiperazina, 0,3 g de zinc-(II)-octoato, 1,0 g de un polietersiloxano, 3,5 g de agua, 12 de un triturado de 10 g del pigmento según el ejemplo 6 en 50 g del polipropilenglicol citado y a continuación se mezclan intimamente con 45 g de toluendiisocianato (80 %, isómeros 2,4 y 20 % isómeros 2,6) y se cuelean en un molde. La mezcla se vuelve turbina después de 6 segundos y se produce la formación de espuma. Tras 70 segundos se ha formado un producto espumado de poliuretano blando amarillo rojizo intenso, cuya pigmentación muestra excelente solidez a la luz.
- 10.

EJEMPLO 25

15. Se mezclan 90 g de un poliéster ligeramente ramificado de ácido adípico, dietilenglicol y trimetilolpropano con un peso molecular de 2000 y un índice de hidroxilo de 60 con los siguientes componentes: 1,2 g de dimetilbencilamina, 2,5 g de sulfato sódico de aceite de ricino, 2,0 g de un óxido de difenilo oxietilado, bencilado, 1,75 g de agua, 12 g de una pasta formada por triturado de 10 g del pigmento según el ejemplo 2 en 50 g del poliéster anteriormente citado. Tras el mezclado se agregan bajo agitación 40 g de toluendiisocianato (65 % de isómeros 2,4 y 35 % de isómeros 2,6) y la mezcla se cuelea en un molde y se espuma. Tras 60 segundos se forma una espuma de poliuretano blanda amarilla rojiza, cuya coloración se destaca por una buena solidez a la luz.
- 20.

25. EJEMPLO 26

30. Se obtienen impresiones de Offset amarillas rojizas con elevado brillo y fuerza de color y con muy buena solidez a la luz y al lacado con una pasta de estampado, obtenida por triturado de 35 g del pigmento según el ejemplo 6 y 65 g de aceite de lino y adición de 1 g de sicoactiv (naftenato de Co,

5. al 50 % en trementina mineral). El empleo de esta pasta de estampado en prensa de libros, colotipia, litografía o estampado conduce a impresiones amarillas rojizas con propiedades semejantes. Si se emplea el pigmento para colorear grabados con planchas de zinc o pasta para grabados de baja viscosidad o tintas de impresión, se obtienen grabados amarillos rojizos con propiedades semejantes.

EJEMPLO 27

10. Se prepara una pasta de estampado a partir de 10 g de la pasta fina de pigmento citada en el ejemplo 18, 100 g de tragacanto al 3 %, 100 g de una disolución de albumina de huevo acuosa al 50 % y 25 g de humectante no ionógeno. Se estampa un tejido de fibra textil, se evapora a 100°C y se obtiene un estampado amarillo rojizo, que se destaca por propiedades excelentes, en particular solidez a la luz. En la mezcla
15. de estampado pueden emplearse en lugar del tragacanto y de la albúmina de huevo, otros aglutinantes utilizables para la fijación sobre las fibras, por ejemplo aquellos a base de resinas sintéticas, goma británica o glicolato de celulosa.

20. EJEMPLO 28

25. Se colorea una mezcla de 100 g de crepe claro, 2,6 g de azufre, 1 g de ácido esteárico, 1 g de mercaptobenzotiazol, 0,2 g de hexametilentetramina, 5 g de óxido de zinc, 60 g de tiza y 2 g de dióxido de titanio (tipo anatasa) en una calandria a 50°C con 2 g del pigmento obtenido según el ejemplo 2 y a continuación se vulcaniza 12 minutos a 140°C. Se obtiene un vulcanizado amarillo rojizo con excelente solidez a la luz.

EJEMPLO 29

30. Se agregan en el agitador 100 g de una pasta acuosa al 20 % del pigmento obtenido según el ejemplo 6 por ejemplo

5. por disolución del colorante en ácido sulfúrico al 96 %, vertido sobre hielo, filtración y lavado neutro con agua a 22,5 l de una disolución acuosa, aproximadamente el 9 % de viscosa. La masa coloreada se agita durante 15 minutos, a continuación se desairea y se somete a un proceso de hilatura y desulfurado.

Se obtienen fibras y hojas amarillas rojizas con excelente solidez a la luz.

EJEMPLO 30

10. Se tratan 10 Kg de una pasta de papel, que contiene 4 g de celulosa por cada 100 g, en la pila holandesa durante 2 horas aproximadamente. Durante este tiempo se agregan cada cuarto de hora 4 g de cola de resina, a continuación 30 g de una dispersión de pigmento aproximadamente al 15 %, obtenida por molienda de 4,8 g del pigmento obtenido según el ejemplo 2

15. con 4,8 g de ácido dinaftilmetandisulfónico y 22 g de agua en el molino de bolas, y después 5 g de sulfato de aluminio.

Tras finalización en la maquina de papel se obtiene un papel amarillo rojizo con excelente solidez a la luz.

20. EJEMPLO 31

El papel obtenido según el ejemplo 30, pigmentado de amarillo rojizo se impregna con una disolución al 55 % de una resina de urea-formaldehido en n-butanol y se cochura a 140°C. Se obtiene un laminado de papel amarillo rojizo con muy buena solidez a la migración y excelente solidez a la luz.

25. Se obtiene un laminado de papel con propiedades iguales por laminado de un papel, que se estampa en el procedimiento de estampado profundo con una pasta de estampado que contiene el pigmento finamente dividido amarillo rojizo citado en el ejemplo 18 y medios aglutinantes solubles en agua o

30.

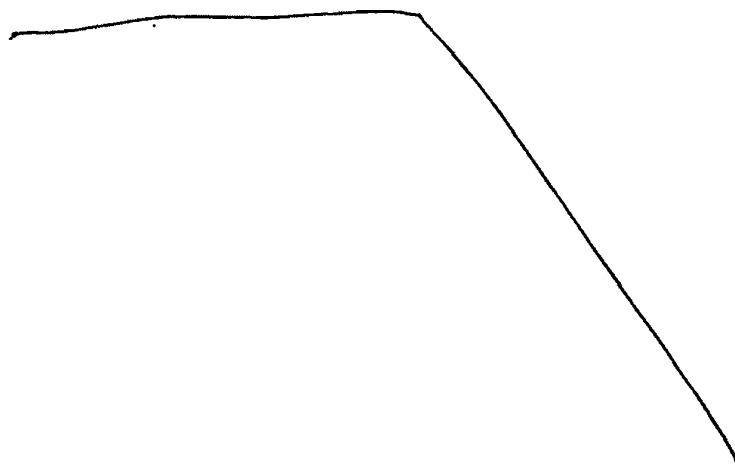
saponificable.

EJEMPLO 32

5. Se pre-dispersan 20 g del pigmento colorante del ejemplo 6 en 50 g de dimetilformamida con un disolvente y se someten a amasado en 50 g de una solución de poliacrilonitrilo al 10 % en dimetilformamida en un molino de bolas, con adición de un auxiliar de dispersión. Tras separación de las partículas gruesas residuales por procedimientos conocidos, la masa de pigmento se agrega en porciones a una solución de hilado de poliacrilonitrilo, se homogeneiza y se hila en forma de filamentos por un procedimiento de hilado en seco o hilado en húmedo usual y conocido en el arte.

10. Las coloraciones amarillas rojizas obtenidas de este modo muestran un brillo muy bueno así como muy buena solidez al roce, a la migración, al calor, a la luz y a la intemperie.

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

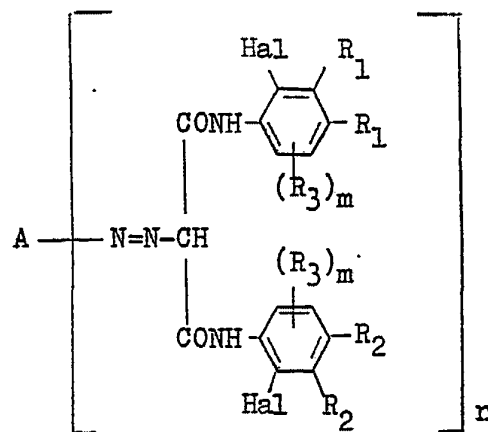


REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de azoantraquinona, de fórmula general:

5.

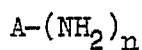
10.



15.

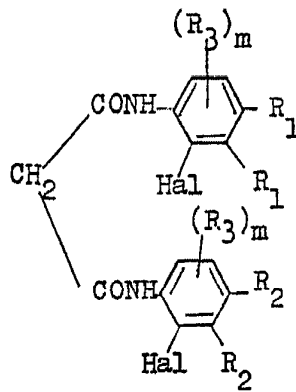
en la que Hal significa halógeno tal como fluor, cloro o bromo, uno de los substituyentes R_1 significa halógeno, tal como fluor, cloro o bromo y el otro significa hidrógeno, uno de los substituyentes R_2 significa halógeno, tal como fluor, cloro y bromo y el otro significa hidrógeno, R_3 significa un substituyente, m significa 0,1 ó 2, n significa 1 ó 2 y A significa un resto de antraquinona en caso dado ulteriormente substituido o más condensando, caracterizado porque se copulan aminoantraquinona diazotadas de fórmula:

25.



en la que A y n tienen el significado anteriormente indicado, con malondianilidas de fórmula

5.



10.

en la que R_1 , R_2 , R_3 , Hal y m tienen el significado anteriormente indicado.

2.- Procedimiento para la obtención de pigmentos de azoantraquinona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 DIC. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. M. GOMEZ AGUDO Y POMA

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz