

AÑO 1958

Expediente núm. _____



241375

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

CERTIFICADO DE ADICION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

CIBA SOCIETE ANONYME, de nacionalidad
suiza domiciliado en **BASEL (Suiza)**

calle de = = = = = núm. = = =

por:

MEJORAS », en el objeto de la patente principal núm. **234.347**
que fué concedida en **12** de **Julio** de **1957** por

« **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS AZOICOS** »

Nº 454

Agente Sr. **JAIMÉ ISERN MIRALLES**



241375

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 234.347",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS AZOICOS",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a unas mejoras en el objeto de la patente principal nº 234.347, por "Procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos".

- Es sabido que con la normal copulación acuosa de diazo-
5. compuestos sin grupos de poder hidrodisolvente con azocomponen-
tes que igualmente no presentan grupos hidrodisolventes, con
muchísima frecuencia son obtenidos resultados irregulares con
respecto a rendimiento, pureza o tonalidad. Ya ha sido propues-
to adicionar a la solución del azocomponente, o bien a la mez-
10. cla reaccional, humectantes y dispersantes coloides protecto-



241375

res y/o medios de efecto similar.

5. Además se puede comprobar que los diazocompuestos sin grupos de poder disolvente con azocomponentes de copulación doble sin grupos de poder disolvente (a cuyo efecto aquí en general los grupos hidroxilo fenólicos que motivan la copulación no son considerados como grupos de poder disolvente porque su efecto se pierde en el azopigmento) en la copulación normal apenas pueden ser llevados a copulación doble.

10. La presente invención, entre otro, tiene por finalidad remediar estos inconvenientes.

15. Según el procedimiento de la patente principal número 234.347, las mismas dificultades son vencidas, preparando pigmentos azoicos a base de diazocompuestos y azocomponentes que están libres de grupos de ácido sulfónico, llevando a cabo la copulación en un medio prácticamente exento de agua con adición de disolventes orgánicos de composición reaccional muy concentrada que aún puede ser trabajada prácticamente sólo mediante aparatos amasadores. Para la preparación del medio anhidro son utilizados según la patente principal los llamados diazocompuestos estabilizados que son obtenidos, si se hace precipitar los diazocompuestos obtenidos en medio acuoso como sales estables difícilmente solubles (por ejemplo las conocidas sales dobles de cloruro de zinc), filtrándolos y transformándolos de modo conocido en productos secos.

25. Ahora bien, se ha encontrado que según el mismo método pueden ser obtenidos los azocolorantes de la naturaleza indicada también sin la necesidad de utilizar al efecto aparatos amasadores, si se cuida, por la selección de una cantidad suficiente de disolventes orgánicos, de que la composición reaccional presente un medio líquido agitable.

30.

24.375



3.

- Para la preparación de las composiciones reaccionales son utilizados según el presente procedimiento tales diazocompuestos que pueden ser aislados en forma ampliamente seca de una de las composiciones de diazotación usuales y que presentan en el grupo diazo un radical que se disocia durante la copulación.
5. Aquí entran en consideración sales difícilmente solubles, como por ejemplo el sulfato de la alfa-diazoantraquinona o sales de diazocompuestos con ácidos naftalinmono- y -disulfónicos, por ejemplo las del ácido naftalin-1-sulfónico o del
10. ácido naftalin-1,5-disulfónico, además sales dobles, como las conocidas sales dobles de cloruro de cinc.
- Además encuentran empleo aquí los diazoaminocompuestos que pueden ser preparados y aislados de modo conocido por transposición de diazocompuestos con aminas secundarias, alifáticas, que producen efecto como estabilizadores. Como tales estabilizadores se cita por ejemplo: dimetil- y dietilamina, dietanolamina,
15. bases piperidínicas, cianamida, sarcosina (ácido metilaminoacético), ácido butilaminoacético, ácido pirrolidincarboxílico, metiltaurina (ácido metilaminoetansulfónico), ácido 1-metilamino-, o 1-etilaminobencen-2-carboxílico, ácido piperidinoacético, ácido piperidincarboxílico, prolina. Como representantes ulteriores de esta clase de diazocompuestos estabilizados se menciona los antidiazotatos que son obtenidos por tratamiento de sales de diazonio con hidróxido alcalino en exceso.
20. Con compuestos diazoicos de la naturaleza antes indicada que se presentan como tortas de presión húmedas, el contenido de agua restante puede ser eliminado por la adición de materias fijadoras de agua, o mediante secado al vacío. Para la eliminación del contenido restante de agua, en todos los casos entran en cuenta, ventajosamente, sales inorgánicas deshidratadas,
- 25.
- 30.



241375

o parcialmente deshidratadas, de carácter fijador de agua, como el sulfato de aluminio. La preparación de tales diazocompuestos secos y relativamente estables es generalmente conocida y no requiere ninguna dilucidación particular. Hasta el presente se utilizaban en grado considerable para la preparación de azocolo-

5. rantes sobre la fibra.

Los azocomponentes, por regla general, pueden ser preparados sin dificultades en forma anhidra. Pueden contener, por ejemplo, un grupo cetometileno apto para copular en una cadena abierta, como es el caso de los acilacetilcompuestos, vg. los acetoacetil- o benzoilacetilcompuestos, o puede estar presente un compuesto de cetometileno apto para copular, asimismo, en un anillo heterocíclico, por ejemplo en un anillo de pirazolona o en un anillo de ácido barbitúrico. Un grupo importante de compo-

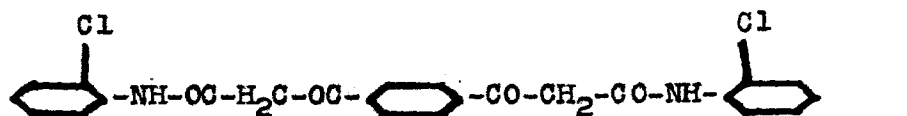
10. nentes azoicos está representado por la agrupación de ácido 2-oxinattalin-3-carboxílico. En general, pueden ser utilizados con ventaja tales diazo- y azocomponentes, como son usuales en la llamada preparación de colorantes hielo.

15.

Según el presente procedimiento pueden ser preparados también tales pigmentos azoicos que son obtenibles mediante copulación doble con empleo de azocomponentes de copulación doble. Tales azocomponentes pueden pertenecer igualmente a los grupos antes mencionados como por ejemplo el 4,4'-di-(acetoacetilamino-3,3'-dimetil)-1,1'-difenilo, el ácido tereftaloildiácético-di-

20. -(o-clorofenilamida) de fórmula

25.



4,4'-di-(2ⁿ-oxi-3ⁿ-naftoilamino)-1,1'-difenilo, y los correspo.

24375



.5.

5. dientes productos substituídos en posición 3,3' por átomos de cloro, o grupos metoxi, 1,4-di-(2'-oxicarbazol-3'-carboilamino)-benceno, y 4,4'-di-(3"-óxido de oxidifenileno-2"-carboilamino)-1,1'-difeni-
lo.

10. Para la preparación de las composiciones reaccionales se puede mezclar por ejemplo un azocomponentes sin grupos de ácido sulfónico con un disolvente orgánico como piridina, etilenglicol, polietilenglicol, o sus éteres, dimetilformamida, clorobenceno o diclorobenceno, hasta que se forme una composición reaccional diluída. Si la copulación debe tener lugar en medio no ácido y el disolvente no presente, él mismo, propiedades fijadoras de ácidos, entonces puede ser adicionado un medio de esta índole, por ejemplo acetato sódico, un hidróxido alcalino,
15. un hidróxido alcalino térreo u otra substancia alcalina que convenientemente no produzca espuma. Entonces podrá ser puesta en marcha la copulación por la adición de compuesto diazoico estabilizado.

20. Por empleo de un medio no fijador de ácidos de por sí, como etilenglicol, también puede ser elaborada una mezcla de componente azoico y diazocompuesto estabilizado. Una copulación alcalina en este caso puede ser puesta en marcha con paulatina adición de un fijador de ácidos, por ejemplo de un hidróxido alcalino.

25. En tanto que sea indicado en la copulación, como en el caso de las diazoantraquinonas o de las sales dobles de cloruro de zinc, un medio reaccional alcalino, se opera convenientemente a temperaturas relativamente bajas de unos 10 a 30°C; para esta finalidad el recipiente reaccional ventajosamente es enfria-
30. do intensivamente por ejemplo con ayuda de agua helada. En la

24.375



.6.

copulación de diazoaminocompuestos estabilizados o antidiazotatos, en cambio, es necesario un medio reaccional no alcalino hasta ácido, para que pueda tener lugar una escisión de estos diazocompuestos y, por lo tanto, una copulación. Tales copulaciones ácidas son llevadas a cabo, ventajosamente a temperatura aumentada, convenientemente a temperaturas de entre 30 y 160°C.

5.

Según la invención la copulación se realiza en una composición reaccional diluída con mezclado mecánico. Por composición reaccional diluída ha de entenderse un medio líquido, agitable, cuya viscosidad y consistencia a lo sumo es tan elevada que pueda ser agitado aún sin dificultad con los usuales dispositivos agitadores, por ejemplo con un agitador de ancla.

10.

Una vez efectuada la reacción de copulación, la masa de copulación puede ser filtrada, con la finalidad de eliminar el disolvente orgánico, como piridina, pudiendo ser tratado a continuación el residuo con agua, medios ácidos y/o alcalinos.

15.

El presente procedimiento, como se ha mencionado al principio, se presta asimismo para preparar en modalidad operativa sencilla y rápida pigmentos monoazoicos sin grupos de ácido sulfónico. En general, la copulación transcurre muy rápidamente. Se puede preparar por ejemplo, también, azocolorantes que aún presentan un grupo carboxilo libre y que sirven como productos intermedios en los que el grupo de ácido carboxílico es transformado en el grupo de cloruro de ácido carboxílico, después de lo cual los cloruros de ácido son elaborados en productos finales, por ejemplo arilamidas o ésteres.

20.

25.

Además es posible, según el presente procedimiento, llevar a cabo copulaciones realizables difícilmente, o de modo sólo incompleto o inseguro de otro modo, con buenos rendimientos y de manera bien reproducible.

30.

24.375



- De las muchas proposiciones conocidas para llevar a cabo la copulación en un medio acuoso que contiene menores, o también muy considerables cantidades en compuestos orgánicos, particularmente piridina, el presente procedimiento se distingue porque se opera con exclusión prácticamente completa de agua.
5. Esto es posible aquí de modo sencillo debido a que se utilizan los diazocompuestos estabilizados mencionados al principio que contienen enlazado al grupo diazo un radical disociable en la copulación y que, contrariamente a los diazocomponentes normales, pueden ser obtenidos en forma seca sin el riesgo de explosión y prácticamente sin descomposición.
- 10.

- Particularmente sorprendente es la circunstancia de que una porción de agua que está enlazada a sales inorgánicas fijadoras de agua, no se manifiesta en la presente reacción y no estorba.
- 15.

- Para la finalidad de investigaciones científicas sobre el mecanismo de la copulación, desde luego, ya se ha copulado cloruro de bencen-diazonio en piridina anhidra con 2-oxinaftalina. Pero en esta operación sólo se obtuvieron rendimientos inferiores al 50%. Precisamente este resultado no permite esperar que el operar en un medio orgánico no acuoso según el presente procedimiento conduzca a resultados valiosos.
- 20.

- En tanto que según el presente procedimiento se forman inmediatamente pigmentos, éstos están presentes en algunos casos en una forma desfavorable o, incluso, prácticamente no utilizable para finalidades de pigmentación que se caracteriza por su diagrama röntgenológico característico. Esta forma de los colorantes que a continuación se denominará forma alfa puede ser transformada según el invento en una forma favorable como colorante de pigmentos que a continuación se denominará forma
- 25.
- 30.

241375



.8.

beta, suministrando esta última un diagrama röntgenológico modificado de modo típico.

5. Los colorantes, para la preparación de la modificación beta son tratados, preferentemente en caliente, con disolventes orgánicos. Como disolventes utilizables han de mencionarse, ante todo, los disolventes con elevado punto de ebullición que pueden pertenecer a las clases de cuerpos más diversas, como por ejemplo a la clase de las amidas, aminas, ésteres, o lactonas, hidrocarburos, halógeno- o nitrohidrocarburos, pudiendo ser asimismo miscibles con agua. Se utiliza ventajosamente disolventes aromáticos como anilina, xileno, dimetilformamida, pero preferentemente, nitrobenzenos, mono-, di-, o triclorobenzenos o sus mezclas, además también gamma-valerolactona, tetralina, etc.
- 10.
15. El tratamiento de los colorantes con los disolventes indicados es efectuado preferentemente en caliente, generalmente encima de 100°C . La cantidad de los disolventes a utilizar puede ser variada dentro de límites muy amplios. Se puede utilizar por ejemplo suficiente disolvente para que el colorante se disuelva; calentar durante algún tiempo, eventualmente hasta la disolución completa del colorante, a la temperatura deseada, las más de las veces entre 110 y unos 180°C , en caso de necesidad bajo presión; y dejar enfriar. Pero regularmente basta para llevar a cabo la transposición, un calentamiento con una
20. cantidad muy pequeña de un compuesto aromático, como nitrobenzeno u o-diclorobenceno durante un tiempo breve. Una cantidad más grande del disolvente puede ser utilizada, cuando se intenta un cierto efecto purificador.
- 25.

30. La elaboración final de los pigmentos así obtenidos tiene lugar según métodos conocidos por eliminación del disol-

24.375



.9.

- vente utilizado, por ejemplo mediante centrifugado, destilación o lavado o por simple filtración. Los pigmentos así obtenidos pueden ser dispersados en medios inorgánicos u orgánicos, en masas o bien preparaciones a base de diversas materias artificiales como hojas de cloruro de polivinilo, lacas, masas de hilatura, etc. Dan coloraciones valiosas que presentan tonalidades colorísticamente más valiosas y mejores solideces que aquellos que pueden ser obtenidos con los colorantes correspondientes, no tratados.
- 5.
10. En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.
- E J E M P L O 1.
15. En un recipiente provisto de agitador y termómetro, enfriado desde el exterior con agua helada, son suspendidas 59,3 partes de 3,3'-dicloro-4,4'-di-(2"-oxi-3"-naftoilamino)-1,1'-difenilo en 1000 partes de piridina. Seguidamente se introduce, espolvoreando en pequeñas porciones, el producto secado con sulfato de aluminio parcialmente deshidratado, obtenido a base de 25,5 partes de 1-amino-3-clorobenceno por diazotación y transformación del compuesto diazoico en la sal doble de cloruro de zinc, a cuyo efecto se produce la copulación muy rápidamente. Tan pronto como ya no se puede comprobar la presencia de nada
20. de diazocompuesto se sigue agitando después de un breve tiempo sin enfriamiento exterior, evacuando seguidamente en ácido clorhídrico diluído en exceso y filtrado por aspiración. El residuo es extraído, primero, con solución de hidróxido sódico diluído y, seguidamente, con ácido mineral diluído. Después del secado
25. a 90-100° al vacío se obtiene un producto de color rojo escar-
- 30.



lata que mirado en el microscopio se compone de agregados de un anaranjado dorado sin formas cristalinas conocibles. Laminado en hojas de cloruro de polivinilo, da tonos de color anaranjado intensos de moderada solidez a la luz.

5. Por calentamiento de este pigmento anaranjado en o-diclorobenceno a unos 140-170°, se produce, incluso en suspensión, transformación rápida que puede ser seguida fácilmente con microscopio en un pigmento que cristaliza en largas agujas de un rojo claro; el calentamiento con el disolvente orgánico causa
10. al mismo tiempo una extensa mejora de la solidez a disolventes y migración. El pigmento cristalizado tinte las hojas de cloruro de polivinilo en tonos de un rojo escarlata sólidos a la luz y presenta un espectro röntgenológico distinto del pigmento de copulación que tinte de color anaranjado.
15. En vez de copular directamente en piridina en exceso, se puede llevar a cabo la copulación en un disolvente apropiado, no básico y que por lo tanto no toma parte en la reacción, en presencia de la cantidad de hidróxido alcalino o piridina necesaria para amortiguar o bien neutralizar el ácido mineral que queda libre en la copulación. Pero también puede ser copulado
20. con la suficiente energía de copulación en presencia de acetato o formiato alcalino, como se desprende de los ejemplos 2 a 4.

EJEMPLO 2.

25. En un recipiente provisto de agitador y termómetro son amasadas 59,3 partes de 3,3'-dicloro-4,4'-di-(2"-oxi-3"-naftoil-amino)-1,1'-difenilo en 1000 partes de dimetilformamida, adicionando 8 partes de hidróxido sódico de a lo menos al 90%. Después de enérgica agitación durante aproximadamente media hora, se forma una suspensión amarilla en la que el azocomponente es-
30. tá presente práctica y totalmente como naftolato. Por enfriamien-



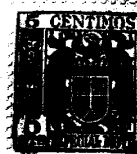
- to con agua helada entonces es bajada la temperatura a menos de 5° y, seguidamente es introducido, espolvoreando, el producto secado con sulfato de aluminio parcialmente deshidratado, obtenido a base de 25,5 partes de 1-amino-3-clorobenceno, por diazotación y transformación del diazocompuesto en la sal doble de cloruro de zinc. En el transcurso de la copulación que se inicia inmediatamente ha de ser adicionada según la acidez de la sal diazoica utilizada, todavía una reducida cantidad de hidróxido sódico pulverizado, para que la reacción quede siempre ligeramente alcalina para con el papel amarillo brillante hasta la terminación de la copulación.

- La elaboración final tiene lugar como en el ejemplo 1, por evacuación en ácido mineral en exceso, filtración por aspiración y extracción en caliente con hidróxido alcalino diluido y ácido mineral diluido. Por calentamiento con o-diclorobenceno es obtenido el mismo pigmento que en el ejemplo 1. El hidróxido sódico puede ser substituído por cantidades equimoleculares de otros hidróxidos, por ejemplo hidróxido potásico.

E J E M P L O 3.

- En un recipiente equipado de agitador y termómetro son calentadas 59,3 partes de 3,3'-dicloro-4,4'-di-(2"-oxi-3"-naftoilamino)-1,1'-difenilo y 41 partes de acetato sódico anhidro, finamente pulverizado en 1000 partes de o-diclorobenceno con adición de 2 partes de piridina, a 60-70°. En esta suspensión se incorpora bajo enérgica agitación la sal doble de cloruro de zinc seca, descrita en los ejemplos anteriores, del compuesto diazoico a base de 25,5 partes de 1-amino-3-clorobenceno, dentro de 2 horas. La mezcla de copulación es agitada ulteriormente hasta la desaparición del diazocompuesto, a 60-70°, siendo seguidamente calentada a 160-170°. A esta temperatura se agita

241375



- durante el tiempo suficiente para que el control bajo el microscopio indique el final de la transposición en el pigmento que cristaliza en agujitas rojas, lo que sucede al cabo de media a una hora. El disazopigmento que se precipita es filtrado por aspiración en caliente y extraído con diclorobenceno caliente y alcohol caliente. Las materias concomitantes inorgánicas entonces son eliminadas por extracción en caliente con solución de hidróxido alcalino acuosa diluída y ácido acuoso diluído. El pigmento, así obtenido, tiñe las hojas de cloruro de polivinilo en tonos de un escarlata rojizo sólidos a la luz de buena solidez a disolventes y a la migración.

E J E M P L O 4.

- En un molino de bolas de porcelana, con bolas de porcelana son molidas 59,3 partes de 3,3'-dicloro-4,4'-di-(2"-oxi-3"-naftoilamino)-1,1'-difenilo, 1000 partes de o-diclorobenceno, 2 partes de piridina y 41 partes de acetato sódico anhidro durante 1 a 2 horas. Entonces es adicionada la sal doble y seca de cloruro de zinc con el diazocompuesto a base de 25,5 partes de 1-amino-3-clorobenceno en 4 partes iguales y en intervalos de 1 a 1 1/2 hora. La mezcla de copulación es molida a temperatura ambiente hasta la desaparición del diazocompuesto. Después del transvasado de la mezcla en un recipiente calentable, puede ser obtenido a continuación por calentamiento directo el pigmento escarlata rojizo descrito en el ejemplo 3.
- La elaboración ulterior puede efectuarse, asimismo, de manera que la mezcla reaccional, después de terminada la copulación, primero es extraída con alcohol, seguidamente con solución caliente de hidróxido sódico diluído y con ácido clorhídrico diluído caliente, siendo transformada después del secado, por calentamiento con por ejemplo o-diclorobenceno en la modificación apropiada para la tintura de materias artificiales.

241375



.13.

E J E M P L O 5.

5. En un recipiente, provisto de agitador y termómetro son amasadas hasta la formación lo más completa posible de naftolato 52,4 partes de 4,4'-di-(2^o-oxi-3^o-naftoilamino)-1,1'-difeni-
10. lo, juntamente con 10 partes de hidróxido sódico pulverizado, en una mezcla de 1000 partes de 1,2-diclorobenceno y 10 partes de metanol. Entonces es adicionado el producto obtenible a base de 31,5 partes de 1-amino-2-metoxi-5-clorobenceno por diazota-
15. ción y transformación del diazocompuesto en el diazoaminocom- puesto mediante metiltaurina y secado al vacío, adicionando a continuación aún 35 partes de ácido acético glacial. Al calen-
20. tar la mezcla reaccional se produce muy rápidamente la copula- ción; la temperatura es mantenida, convenientemente durante aproximadamente 1 a 2 horas a 80-90°, y entonces todavía duran-
te 2 horas a unos 150-160°. La mezcla reaccional es filtrada por aspiración en caliente y el residuo es extraído sucesivamente con alcohol caliente, con solución de hidróxido alcalino diluí-
do caliente, y con ácido clorhídrico diluído caliente; el produc- to secado tiñe las hojas de cloruro de polivinilo en sólidos to-
nos rojos que tiran a azul de buena solidez a migración y disol- ventes.

25. En este ejemplo, el diclorobenceno utilizado como di- luyente puede ser substituído también por otro líquido no bási- co y que no toma parte en la reacción, como vg. etilenglicol, o polietilenglicol, o sus éteres. Por otra parte, puede intro-
ducirse en la mezcla reaccional en lugar de ácido acético gla- cial, el ácido necesario para la copulación, asimismo mediante ácido oxálico anhídrido, ácido cloroacético, monohidrato de ácido sulfúrico. Igualmente puede ser utilizado como diluyente y si-
30. multáneamente como ácido, ácido acético glacial no diluído, si



los participantes reaccionales sólidos están presentes en forma bastante fina.

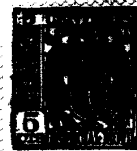
E J E M P L O 6.

5. En un recipiente provisto de agitador, termómetro y refrigerante de reflujo son agitadas durante media hora, 52,4 partes de 4,4'-di-(2"-oxi-3"-naftoilamino)-1,1'-difenilo con 10 partes de hidróxido sódico pulverizado, de por lo menor al 90%, en 1000 partes de metiletilcetona, a cuyo efecto se origina una suspensión amarilla de naftolato. Entonces es adicionada 20. la cantidad correspondiente a 31,5 partes de diazocomponente, de compuesto diazoamínico seco a base de 1-amino-2-metoxi-5-clorobenceno diazotado y dietanolamina, agitando durante media hora ulterior. Se pone en marcha la reacción por adición de 25 partes de monohidrato de ácido sulfúrico; al efecto se produce 15. calentamiento espontáneo a 40-50°, siendo terminada la copulación por ebullición debil durante 2 a 3 horas bajo reflujo.

La elaboración ulterior tiene lugar como en el ejemplo 5. El producto reaccional, no obstante, debido a la miscibilidad con agua del diluyente utilizado, puede ser extraído también 20. de modo directo en caliente de manera alcalina acuosa y ácida, siendo después secado. El pigmento obtenido después del calentamiento en vg. 1,2-diclorobenceno a unos 150° es idéntico al descrito en el ejemplo 5.

E J E M P L O 7.

25. En un recipiente provisto de agitador y termómetro son agitadas hasta que se forme una solución clara de color amarillo oscuro, 49,8 partes de 1,5-di-(2'-oxi-3'-naftoilamino)-naptalina, 10 partes de hidróxido sódico pulverizado y la cantidad de antidiazotato que corresponde a 27,6 partes de 1-amino-4- 30. -nitrobenceno, el cual es obtenido a base de la sal diazónica



- por tratamiento con hidróxido sódico y subsiguiente secado con acetato sódico deshidratado, en 1000 partes de etilenglicol. Después de la adición de 50 partes de monohidrato de ácido sulfúrico se manifiesta calentamiento espontáneo a unos 60-70°; la
5. copulación que transcurre muy rápidamente ha quedado terminada al cabo de más o menos una hora, a temperatura de 60-70° mantenida constante. Entonces, la mezcla reaccional es calentada durante 2 horas a 150-160°, seguidamente filtrada en caliente por aspiración y lavada con alcohol caliente hasta que el filtrado haya quedado incoloro. Por extracción en caliente con hidróxido alcalino acuoso y ácido mineral acuoso son eliminadas
10. las materias concomitantes inorgánicas. El pigmento obtenido de este modo tinte las hojas de cloruro de polivinilo en tonos sólidos de pardo rojizo de buena solidez a disolventes y migración.
- 15.

- La siguiente tabla contiene unos cuantos ejemplos ulteriores de mono- y disazopigmentos que pueden ser obtenidos de la manera descrita en los ejemplos anteriores por copulación en medio orgánico, y que dan en muchos casos solamente después
20. de cambio de modificación mediante calentamiento en disolventes apropiados, productos valiosos del tono de color indicado. La selección de los métodos descritos en los ejemplos anteriores depende, ante todo, de la energía copuladora de los dos componentes.

241375



.16.

	Sal diazoica		azocomponente	tono de color en hoja de cloruro de polivinilo	
	diazocomponente	naturaleza de estabilización		producto bruto	pigmento de o cloro benceno
1	1-amino-antraqui nona	sulfato	4,4'-di-(2"-oxi-3"- -naftoilamino)-1,1'- -difenilo	rojo	rojo
2	1-amino-3-cloro- benceno	sal doble de cloruro de zinc	2-(2"-oxi-3"-naftoil amino)-antraquinona	anaran jado	rojo ana ranjado
3	3-metoxi-4-ami- no-1,1'-difetil- amina	clorhidra to	3,3'-dimetil-4,4'-di- -(2"-oxi-3"-naftoila mino)-1,1'-difenilo	azul marino	azul ma- rino
4	1-amino-2-metoxi- -5-nitrobenceno	sal doble de cloru- ro de zinc	3,3'-dimetil-4,4'-di- -(2"-oxi-5"-metil-1" -benzoilamino)-1,1'- -difenilo	pardo	pardo
5	1-amino-2-metoxi- -5-nitrobenceno	sal doble de cloruro de zinc	4,4'-di-(2"-oxi-5"- -metil-1"-benzoila mino)-1,1'-difenilo	pardo que ti ra a a marillo	pardo que tira a amarillo
6	1-amino-2-metoxi- -5-clorobenceno	id.	4,4'-di-(2"-oxi-5"- -metil-1"-benzoila mino)-1,1'-difenilo	id.	id.
7	1-amino-2-metoxi- -5-clorobenceno	id.	3,3'-dimetoxi-4,4'- -di-(2"-oxi-5"-me- til-1"-benzoilamino)- -1,1'-difenilo	id.	id.
8	1-amino-2-metoxi- -5-nitrobenceno	id.	3,3'-dimetoxi-4,4'- -di-(2"-oxi-4"-me- til-1"-benzoilamino)- -1,1'-difenilo	id.	id.
9	1-amino-2-metoxi- -5-nitrobenceno	id.	1,4-di-(2'-oxi-5'- -metil-1'-benzoila mino)-2,5-dimetoxi- benceno	id.	id.
10	1-amino-2-metoxi- -5-clorobenceno	id.	id.	id.	id.
11	1-amino-2-metoxi- -5-nitrobenceno	id.	1,4-di-(2"-oxi-3"- -naftoilamino)-2,5- -dimetoxibenceno	rojo	rojo
12	1-amino-4-benzo- ilamino-2,5-dime tibenceno	diazoamino compuesto con sarco- sina	4,4'-di-(2"-oxi-3"- naftoilamino)-1,1'- difenilo		azul ma- rino



24.375

13	1-amino-4-nitro-benceno	antidia-zotato	4,4'-di-(2"-oxi-3"-naftoilamino)-1,1'-difenilo	rojo es-carlata
----	-------------------------	----------------	--	-----------------

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

24.375



18.

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 44.328 del 27 de Marzo de 1957 y 57.254 del 20 de Marzo de 1958, existiendo en ambas unidad de invención.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 234.347, por procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos, con empleo de diazocompuestos estabilizados que son segregables en forma ampliamente seca y que presentan en el grupo diazo una porción molecular que se disocia en la copulación, c a r a c t e r i z a d a s porque se lleva a cabo la copulación formando los azocolorantes respectivos en un medio prácticamente anhidro con adición de a lo menos un disolvente orgánico mediante mezclado mecánico, en composición reaccional diluída.
10. 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se utiliza los diazocompuestos en forma deshidratada.
15. 3. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque se produce o se completa la deshidratación de los diazocompuestos estabilizados por adición de sales inorgánicas que fijan agua.
20. 4. Mejoras según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizadas porque se utiliza sales dobles de cloruro de cinc de sales de diazonio como diazocompuestos estabilizados.
25. 5. Mejoras según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizadas porque se utiliza antidiazotatos como compuestos diazoicos estabilizados.

241375

.19.



6. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se utiliza como disolvente orgánico una base de piridina, preferentemente la propia piridina.
7. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se utiliza un disolvente orgánico neutro, llevando a cabo la copulación en presencia de un fijador de ácidos.
8. Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque se utiliza un disolvente orgánico neutro y porque la copulación tiene lugar en medio ácido.
9. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se utiliza diazoaminocompuestos como diazocompuestos estabilizados, llevando a cabo la copulación en un medio lo suficientemente ácido para la disociación de los diazoaminocompuestos a más de 30°.
10. Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque se transpone los pigmentos brutos obtenidos, mediante un tratamiento térmico, con disolventes orgánicos.
11. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 234.347, por "Procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos".

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de diecinueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Barcelona, para Madrid, a 26 de marzo de 1.958.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLÉS

tr:jpt
O/m.m.