



Case 5099/E

289225

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES CARBO-
XIAMIDOAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

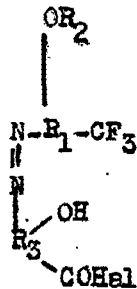
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha observado que se llega a nuevos colorantes
carboxiaminoazoicos, al condensar con un mol de una dia-
mina aromática, 2 moles de un haluro carboxílico, exento
de grupos ácidos solubles en agua, en especial grupos
de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, de la fórmula

5.

(1)





289225

en la que

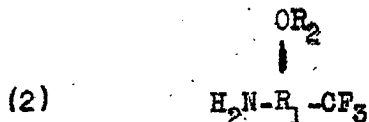
R_1 significa un radical de benceno,

R_2 significa un radical alquilo, cicloalquilo,
o de preferencia arilo, y

- 5. R_3 significa un radical de naftaleno, en el que los grupos azo, oxi y carboxiamido se hallan en posición recíproca 1, 2, 3.

Los colorantes azocarboxílicos, que se basan en los haluros de la fórmula I, se obtienen por copulación de una amina diazoadá de la fórmula

10.



15.

en la que

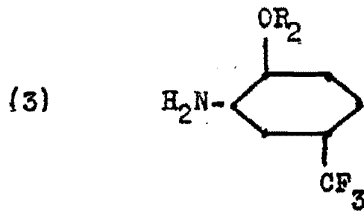
R_1 y R_2 tienen la significación indicada,

con un ácido 2,3-oxinaftoico, que puede sustituirse eventualmente en el anillo de benceno exento del grupo ácido carboxílico, por ejemplo en posición 6, mediante un átomo de halógeno, especialmente bromo, o un grupo alcoxi.

20.

Entre las aminas de la fórmula II, se citan en especial las de la fórmula

289225



5. Estas pueden obtenerse según procedimiento conocido por reacción de 1-trifluorometil-3-nitro-4-clorobenceno con un alcoholato o fenolato sódico y reducción subsiguiente del grupo nitro. Como ejemplo para R_2 , se citan los radicales siguientes: metilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo, fenilo, halogenofenilo, como 2- o 4-clorofenilo,
10. 2,4- o 3,4-diclorofenilo, 2,4,5-triclorofenilo, 2,3,4,5,6-pentaclorofenilo, 2- o 4-bromofenilo, 4-fluorofenilo, alquilfenilo, como 2- o 4-metilofenilo, alcoxifenilo, como 2-, 3- o 4-metoxifenilo, alfa- y
15. beta-naftilo, 2- o 4-difenilo.

Los colorantes azocarboxílicos obtenidos se tratan con medios que son aptos para transformar ácidos carboxílicos en sus haluros, por ejemplo los cloruros o bromuros, así en especial haluros de fósforo, como

20. pentabromuro de fósforo, o tricloruro o pentacloruro de fósforo, oxihaluros de fósforo y de preferencia con cloruro de tionilo.

El tratamiento con estos medios formadores de haluros de ácido se efectúa convenientemente en disolventes orgánicos indiferentes, como dimetilformamida,

25. clorobencenos, por ejemplo mono- o di-clorobenceno, tolueno, xileno o nitrobenzono; en el caso de los cin-

289225

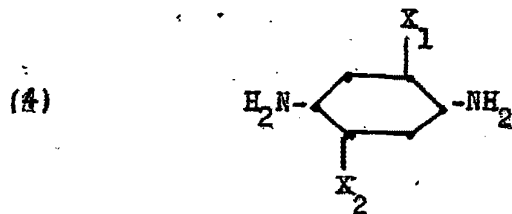
20



co últimos nombrados, eventualmente con adición de dimetilformamida.

5. En la preparación de los haluros de ácido carboxílico es por lo general conveniente secar previamente los compuestos azoicos preparados en medio acuoso, o bien liberarlos del agua azeotrópicamente por ebullición en un disolvente orgánico. Este secado azeotrópico puede efectuarse, si se desea, inmediatamente antes del tratamiento con los medios formadores de haluros de ácido.
- 10.

15. De acuerdo con el presente procedimiento se condensan en la proporción molar 2:1, los haluros monocarboxílicos así obtenibles, con diaminas aromáticas. Se utilizan de preferencia diaminas de la serie del benceno, en especial 1,4-diaminobencenos de la fórmula

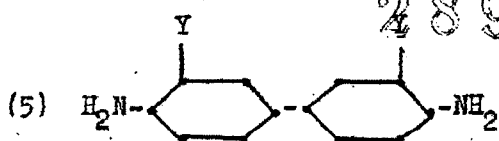


20. en la que X_1 y X_2 significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo, alcoxi o nitro. Se obtienen asimismo muy buenos colorantes con aminas de la serie del difenilo, en especial las de la fórmula



20

289225



en la que

5. Y significa átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo o alcoxi.

Como ejemplos se citan las aminas siguientes:

- 1,4-diaminobenceno,
- 1,3-diaminobenceno,
- 10. 1,3-diamino-4-metilbenceno,
- 1,3-diamino-4,6-diclorobenceno,
- 1,3-diamino-4-clorobenceno,
- 1,3-diamino-2,5-diclorobenceno,
- 1,4-diamino-2-clorobenceno,
- 15. 1,4-diamino-2-bromobenceno,
- 1,4-diamino-2,5-diclorobenceno,
- 1,4-diamino-2,5-diclorobenceno,
- 1,4-diamino-2-metilbenceno,
- 1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno,
- 20. 1,4-diamino-2-metoxibenceno,
- 1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno,
- 1,4-diamino-2,5-dietoxibenceno,
- 1,3-diamino-4,6-dimetilbenceno,
- 1,3-diamino-2,6-dimetilbenceno,
- 25. 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina,
- 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina,
- 2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina,



280225

20

- 4,4'-diaminodifenilo,
- 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo,
- 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
- 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo,
- 5. 3,3',5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo,
- 2,2', 5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo,
- 3,3'-dicloro-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo,
- 4,4'-diaminodifenilactona,
- 2,8-diaminocriseno,
- 10. 4,11-diaminofluoranteno,
- 2,6- o 1,5-diaminonaftaleno,
- diaminobenzotiazoles, como 2-(4'-aminofenil)-6-amino-
benzotiazol.

- La condensación entre los haluros de ácido carboxílico de la índole mencionada al principio y las aminas se efectúa convenientemente en medio anhidro. En esta condición, la condensación se desarrolla por lo general con facilidad sorprendente, y a temperaturas que se hallan en la gama de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobenzoceno y análogos. Para acelerar la reacción, se recomienda en general emplear un agente ligador ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina. Los
- 15. colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y se consiguen la mayoría de las veces con muy buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente separar previamente los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede
 - 20.
 - 25.

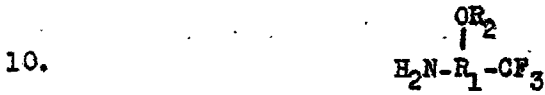
289225

20 JUN

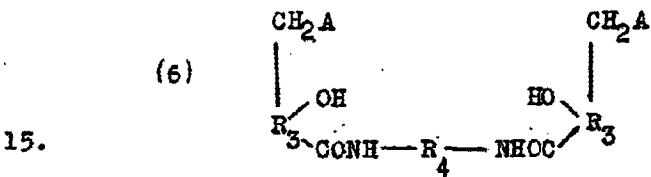


renunciarse sin perjuicio a separar los cloruros de ácido y efectuarse la condensación inmediatamente a continuación de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.

5. Según una variante del procedimiento, de acuerdo con la invención, se llega a los nuevos colorantes al copular 2 moles del compuesto diazoico de una amina de la fórmula



con un mol de un compuesto de la fórmula



donde en las fórmulas indicadas:

- R₁ significa un radical de benceno,
- R₂ significa un radical de alquilo, cicloalquilo o de preferencia un radical arilo,
- R₃ significa un radical naftaleno, en el que los grupos -CH₂A, oxi, y -CONH-, se hallan en posición 1, 2, 3.
- R₄ significa un radical arileno, y

20.

289225

20



A significa el radical de una amina, de preferencia de una amina de la fórmula



5.

en la que

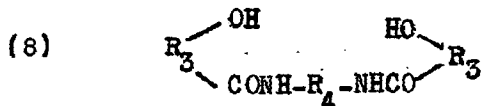
R_6 significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, y

R_6 significa un radical alquilo, y en donde

10.

los radicales R_6 y R_7 pueden formar asimismo, junto con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico. Se citan como ejemplos, los radicales de metilamina, dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, pirrolidina, piperidina o morfolina. Los compuestos de la fórmula VI pueden obtenerse por reacción del compuesto de la fórmula

15.



con formaldehído y una amina primaria o secundaria.

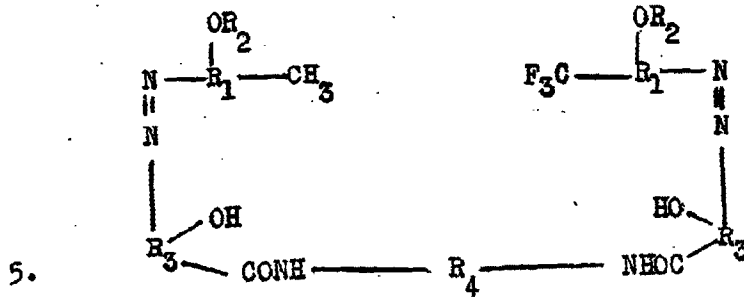
20.

En la copulación se desdobra el radical $-\text{CH}_2\text{A}$ y el grupo azo se coloca en su lugar. La copulación se realiza de preferencia en medio ácido.

Los nuevos colorantes obtenibles según el procedimiento corresponden a la fórmula



289225



en la que

R₁ significa un átomo de benceno,

R₂ significa un radical alquilo, cicloalquilo o de preferencia un radical arilo,

10. R₃ significa un radical naftaleno, en el que los grupos azo, oxi y-CONH- se hallan en posición 1, 2, 3, y

R₄ significa un radical arileno.

15. Los nuevos colorantes constituyen pigmentos valiosos, que pueden emplearse para las aplicaciones pigmentarias más diversas, por ejemplo en forma finamente dividida para teñir la seda artificial y la viscosa, o los éteres y ésteres de celulosa o las superpoliamidas o respectivamente superpoliuretanos o poliésteres en la

20. masa para hilar, así como para preparar barnices, o formadores de barnices, coloreados, soluciones y productos a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimeriza-



289225

ción o resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno y el poliacrilonitrilo, goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Se pueden emplear

5. además ventajosamente para fabricar lápices de color, preparados cosméticos o placas laminadas.

Una ventaja especial de los pigmentos obtenidos según el procedimiento, consiste, en que son accesibles en una forma física, especialmente favorable, de forma que no precisan condicionamiento.

10.

En los ejemplos siguientes, las partes, mientras no se indique lo contrario, significan partes en peso, los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas se indican en grados centígrados.

15.

E J E M P L O 1

21.92 partes de 4-isopropoxi-3-amino-1-trifluometilbenceno, se deslían en 50 partes de ácido acético al 100% y 25 partes de ácido clorhídrico concentrado y se enfría a 10°. Por adición de 50 partes de hielo se rebaja la temperatura a -5°. Luego se dejan afluir, bajo agitación y en 5 minutos, 6,9 partes de nitrito sódico, disuelto en 20 partes de agua, y se agita otros 15 minutos de 0° a 2°. Se obtiene una solución diazotica, teñida de color amarillo, limpio. 18.8 partes de ácido 2,3-oxinaftoico se disuelven en 400 partes de

20.

25.



289225

agua de 40 a 45° mediante adición de 15 partes de lejía de sosa al 30% y se filtra con algo de carbono.

Lo filtrado se sitúa con agua a 600 partes y 30°.

Por adición gota a gota de ácido acético diluido, se

5. sitúa a un pH de 6 y se añaden 25 partes de acetato sódico cristalizado.

Luego se copula de 30 a 35° mediante lenta adición de la solución diazoica bajo nivel y la mezcla de

10. reacción se mantiene por instilación contemporánea de lejía de sosa concentrada a un pH de 5 a 6. La copulación transcurre muy rápidamente, y después de finalizar la instilación no es demostrable en la mezcla de

reacción ni ácido 2,3-oxinaftoico, ni un exceso en compuesto diazoico, Todavía se agita durante una hora

15. entre 30 y 35°, luego se calienta a 70° y la mezcla se sitúa fuertemente ácida congo por adición de 250 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta todavía

15 minutos a 80-85°, luego se filtra y se lava el colorante formado con agua caliente, hasta que lo filtra-

20. do es neutro y exento de sal. Se exprime bien y se seca de 90 a 95°/14 mm. de Hg.

Se obtienen 41 partes de ácido carboxílico de colorante azoico, que corresponden al 98,2% del valor teórico.

25. 41,84 partes de ácido carboxílico de colorante azoico, se deslién en 200 partes de o-diclorobenceno y se calienta de 90 a 95°. Se dejan instilar en 15

minutos, 10 partes de cloruro de tionilo y luego se calienta durante una hora desde 100 a 110°. El ácido

30. de colorante se lleva en solución bajo fuerte desa-

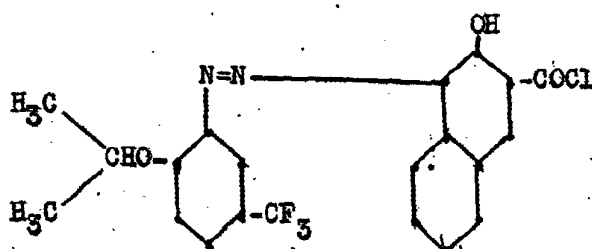


289225

rollo de ácido clorhídrico. La cloración finaliza cuando no se evade más ácido clorhídrico. A continuación se enfría lentamente a 20° bajo agitación, con lo que cristaliza el cloruro de ácido en pequeñas agujas de color rojo oscuro. Se filtra, se lava con benceno y por último con éter de petróleo y se seca en vacío desde 40 a 45°. Se obtienen unas 38 partes del cloruro carboxílico de colorante azoico de la fórmula

5.

10.



Esta se disuelve en la mayor parte de disolventes orgánicos con color rojo. Punto de fusión de 220 a 221,5°.

15.

4,75 partes de este cloruro carboxílico de colorantes azoico se deslíen en 100 partes de o-diclorobenceno y se tratan entre 95 y 100° con una solución de 0,56 partes de p-fenilenodiamina en 30 partes de o-diclorobenceno y

20.

0,2 partes de piridina. Luego se agita durante 10 horas, entre 140 y 145°, con lo que precipita el producto de condensación, como precipitado difícilmente soluble y finalmente cristalizado. Seguidamente se deja enfriar entre

25.

95 y 100°, se añaden para la neutralización del ácido clorhídrico, 0,5 partes de amoniaco concentrado y se filtra. El precipitado se lava, con o-diclorobenceno caliente hasta que lo filtrado es practicamente incoloro, luego se desplaza el o-diclorobenceno con metanol y por último se lava con agua caliente exenta de sal. Después del secado a 100°/14 mm Hg se

289225



obtienen 5 partes de un pigmento de color rojo suave, que tiñe materias sintéticas, como cloruro de polivinilo, en tonos de color rojo puro con muy buena solidez a la migración y a la luz.

5. Si se sustituye en el ejemplo anterior la p-fenilenodiamina por dosis equivalentes de 2-cloro-1,4-fenilenodiamina, 2,5-dicloro-1,4-fenilenodiamina, bencidina o diclorobencidina, se obtienen pigmentos de color con matices similares y propiedades de solidez igualmente buenas.

10. Procediendo de forma correspondiente a la expuesta, pueden condensarse los ácidos carboxílicos de colorante azoico obtenibles de los compuestos diazoicos de la columna I y de los componentes de copulación de la

15. columna II de la tabla siguiente, sobre los haluros de ácido carboxílico del colorante, con bases de condensación indicadas en la columna III en la proporción molar 2:1. En la columna IV, se indican los tonos de color de las láminas de cloruro de polivinilo preparadas con estos pigmentos.

- 20.



289225

	I Componente diazotico	II Componente de copula- ción	III base de condensación	IV 0,2% de co- loración en cloruro de polivinilo
1	4-metoxi- -3-amino- -1-tri- fluorome- tilo	ácido 2,3- -oxinaftói- co	p-fenilenodiamina	rojo azulado
2	"	"	2-cloro-1,4-feni- lenodiamina	rojo
3	"	"	2,5-dicloro-1,4- -fenilenodiamina	rojo
4	4-isopro- poxi-3- -amino-1- -trifluo- rometil- benzene	"	p-fenilenodiamina	rojo
5	"	"	2,5-dicloro-1,4- fenilenodiamina	rojo amarillento
6	"	"	bencidina	escarlata
7	"	"	3,3'-dicloro- -bencidina	rojo
8	"	"	1,5-diamino-an- traquinona	escarlata
9	"	"	1,5-diamino-3,7- -dicloro-antra- quinona	rojo
10	4-fenoxi- -3-amino- -1-trifluo- rometil- benzene	"	p-fenilenodiamina	anaranjado



289225

I	I	II	III	IV
11	4-fenoxi- -3-amino- 1-trifluo- rometil- benceno	ácido 2,3- -oxinaftói- co	2-cloro-1,4-fenileno diamina	rojo anaranjado
12	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenil enodiamina	escarlata
13	"	"	2,5-dimetil-1,4-fenil enodiamina	rojo
14	"	"	2-metil-5-cloro-1,4- fenilenodiamina	rojo
15	"	"	2-metoxi-5-cloro-1,4- fenilenodiamina	rojo azulado
16	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenil enodiamina	rojo azulado
17	"	"	2,5-dietoxi-1,4-fenil enodiamina	"
18	"	"	bencidina	rojo
19	"	"	3,3'-dimetil-bencidi na	rojo azulado
20	"	"	3,3'-dicloro-bencidi na	rojo
21	"	"	3,3'-dime toxi-benci- dina	rojo azulado



289225

	I	II	III	IV
22	2-amino-4-trifluorometil-2'-cloro-difenil-éter	ácido 2,3-oxinaftóico	p-fenilenodiamina	rojo
23	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilenodiamina	rojo escarlata
24	"	"	bencidina	rojo amarillento
25	"	"	3,3'-diclorobencidina	rojo
26	"	"	2-cloro-5-metil-1,4-fenilenodiamina	rojo azulado
27	"	"	2,5-dimetil-1,4-fenilenodiamina	"
28	2-amino-4-trifluorometil-4'-cloro-difenil-éter	"	bencidina	"
29	"	"	3,3'-diclorobencidina	rojo
30	"	"	p-fenilenodiamina	anaranjado
31	"	"	2,4-dicloro-1,4-fenilenodiamina	escarlata
32	"	"	1,5-naftilenodiamina	rojo azulado



289225

	I	II	III	IV
33	2-amino-4-trifluorometil-2',4'-diclorodifeniléter	ácido 2,3-oxinaftóico	bencidina	escarlata
34	"	"	3,3'-diclorobencidina	rojo amarillento
35	"	"	p-fenilenodiamina	anaranjado rojizo
36	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilenodiamina	rojo
37	2-amino-4-trifluorometil-3',4'-diclorodifeniléter	"	p-fenilenodiamina	rojo
38	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilenodiamina	rojo azulado
39	"	"	bencidina	anaranjado rojizo
40	"	"	3,3'-diclorobencidina	anaranjado
41	2-amino-4-trifluorometil-2',4',5'-triclorodifeniléter	"	bencidina	escarlata
42	"	"	3,3'-diclorobencidina	rojo



289225

	I	II	III	IV
43	2-amino-4-trifluorometil-2',4',5'-tricloro-difenil-éter	ácido 2,3-cooxinaftalídico	p-fenilenodiamina	escarlata
44	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilenodiamina	anaranjado
45	"	"	1,5-diaminoantraquinona	anaranjado
46	2-amino-4-trifluorometil-2'-metil-difeniléter	"	p-fenilenodiamina	rojo amarillento
47	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilenodiamina	rojo amarillento
48	"	"	2,5-dimetil-1,4-fenilenodiamina	rojo
49	"	"	2,4-dicloro-1,5-fenilenodiamina	anaranjado
50	"	"	bencidina	escarlata
51	"	"	3,3'-diclorobencidina	escarlata
52	"	"	2,5,2',5'-tetracloro-bencidina	rojo amarillento



	I	II	III	IV
53	2-amino-4-trifluorometil-4'-metildifeniléter	ácido 2,3-oxinaftoico	p-fenilenodiamina	anaranjado
54	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilenodiamina	escarlata
55	"	"	bencidina	rojo
56	"	"	3,3'-diclorobencidina	rojo
57	2-amino-4-trifluorometil-4'-tercibutil-difeniléter	"	p-fenilenodiamina	escarlata
58	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilenodiamina	escarlata
59	"	"	bencidina	rojo amarillento
60	"	"	3,3'-diclorobencidina	rojo
61	2-amino-4-trifluorometildifeniléter	ácido 6-bromo-2-oxinaftalen-3-carboxílico	p-fenilenodiamina	rojo



20 J

289225

	I	II	III	IV
62	2-amino-4-trifluorometildifeniléter	ácido 6-bromo-2-oxinaftalen-3-carboxílico	bencidina	rojo azulado
63	"	"	3,3'-diclorobencidina	rojo azulado
64	2-amino-4-trifluorometilfenil-2'-difeniléter	ácido 2,3-oxinaftoico	p-fenilenodiamina	rojo
65	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilenodiamina	rojo amarillento

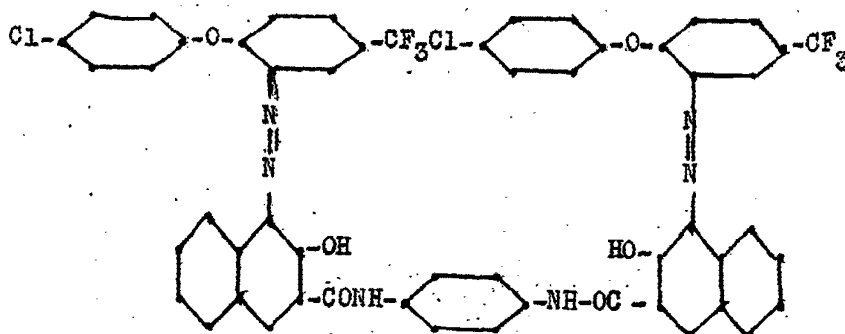
EJEMPLO 2

6,4 partes de 1-(4'-clorofenóxi)-2-amino-4-trifluorometilbenceno, se disuelven en 50 partes de ácido acético glacial y se tratan con 6 partes de ácido clorhídrico al 30% y se diazoan entre entre 0 y 5° con 5,5 partes de solución de nitrito sódico 4n. Después de veinte minutos se deslíen con 100 partes de agua helada y la solución diazoica se deja afluir entre 0 y 10° a 5,63 partes de 1,4-bis-(1'-dimetil-amino-metil-2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benceno, se disuelven en



289225

- 300 partes de agua y 20 partes de ácido clorhídrico
 ln. A continuación se neutraliza con solución de acetato
 sódico hasta un pH de 4 a 5 y se agita durante 14
 horas entre 0 y 10°. Tras separado por succión y
 lavado con agua, se suspende la torta del mucho en 80
 partes de ácido clorhídrico 5n, se agita durante una
 hora a temperatura ambiente, se filtra y lava con áci-
 do clorhídrico diluido y agua. El pigmento succionado,
 bien seco, se vierte en 140 partes de piridina y se
 hierve a reflujo durante dos horas bajo buena agitación,
 seguidamente se filtra caliente y se lava con piridi-
 na, metanol y agua calientes. Después del secado se ob-
 tiene un polvo de color pardo rojizo, que es difícil-
 mente soluble en disolventes orgánicos y tinte láminas
 de polivinilo por impresión en tonos de color rojo es-
 carlata. La tinción es de buena solidez a la migración
 y a la luz. El producto así obtenido muestra la estruc-
 tura siguiente.

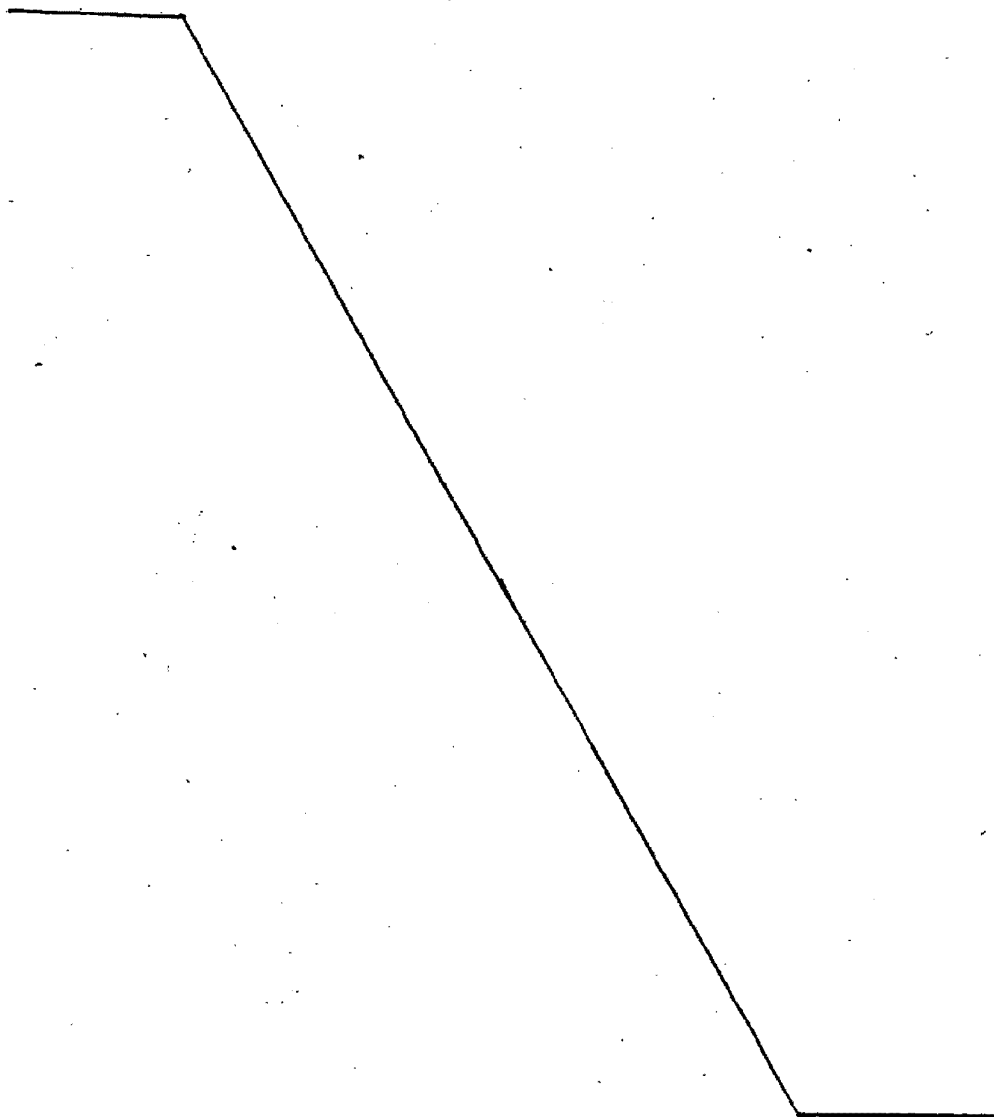




280225 20

En la tabla siguiente se indican otros productos de igual proceder, que se obtienen de la misma forma indicada. La columna I, indica la base diazica, la columna II el componente de copulación utilizado en forma de base Mannich, y la columna III el tono de color de las láminas de cloruro de polivinilo, teñidas con el pigmento azoico.

5.



289225



5.

10.

15.

20.

	I	II	III
1	1-(2'-metilfenoxi-2-amino-4-trifluorometilbenceno	4,4-bis-(1'-dimetilaminometil-2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benceno	escarlata
2	1-fenoxi-2-amino-4-trifluorometilbenceno	"	"
3	1-(4'-clorofenoxi)-2-amino-4-trifluorometilbenceno	1,4-bis-(1"-dimetilaminometil-2"-hidroxi-3"-naftoilamino)-3,3'-diclorofenilo	rojo azulado
4	1-(2'-metilfenoxi)-2-amino-4-trifluorometilbenceno	"	"
5	1-fenoxi-2-amino-4-trifluorometilbenceno	"	"
6	1-(4'-clorofenoxi)-2-amino-4-trifluorometilbenceno	1,4-bis-(1'-dimetilaminometil-2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-2-trifluorometilbenceno	rojo anaranjado



EJEMPLO 3

289225

5. 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 partes de ftalato dioctílico y 0,2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1, se deslíen conjuntamente y luego se laminan en vaivén durante 7 minutos a 140° en una calandria de dos cilindros. Se obtiene una lámina teñida de color rojo de muy buena solidez a la luz y a la migración.

E J E M P L O 4

10. 0,25 partes del colorante según el ejemplo 1 se muelen durante 24 horas en un molino de varas con 40 partes de un barniz al fuego de melamina alquídica, que contiene el 50% de materia sólida, y 4,75 partes de anhídrido titánico. El barniz obtenido se extiende sobre una lámina de aluminio en una capa delgada y se cuece a 120° durante una hora.
15. Se obtiene una pintura de barniz de color rojo con muy buena solidez a la luz.

E J E M P L O 5

20. En un molino de varas se muelen durante 16 horas, 40 partes de un barniz de nitrocelulosa, 2,375 partes de anhídrido titánico y 0,125 partes del colorante según el ejemplo 1. El barniz obtenido se extiende en capa delgada sobre una lámina de aluminio. Se obtiene una pintura de barniz de color rojo de muy buena solidez.



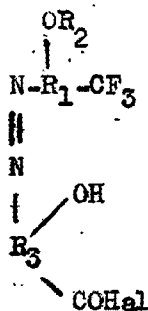
NOTA 280225

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 7463/62 del 21 de Junio de 1962 y 5244/63 de 26 de Abril de 1963, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes carboxiamidoazoicos, que están exentos de grupos ácidos, solubles en agua, caracterizado porque se condensan con un mol de una diamina aromática, dos moles de un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

10.



15.

en la que

R₁ significa un radical de benceno,

R₂ significa un radical alquilo, cicloalquilo, o de preferencia un radical arilo, y

20.

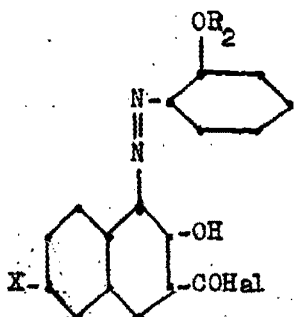
R₃ significa un radical naftaleno, en el que los



289225

grupos azo, oxi y haluro de ácido carboxílico se hallan en posición 1,2,3.

- 2. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de haluros de ácido carboxílico de la fórmula
- 5.

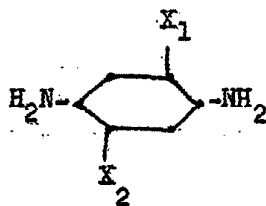


10.

en la que

- R_2 significa un radical alquilo, cicloalquilo, o de preferencia un radical de benceno, y
- 15. X significa un átomo de hidrógeno o de halogeno.

- 3. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza una diamina de la serie del benceno o del difenilo.
- 4. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza una diamina aromática de la fórmula
- 20.



25.



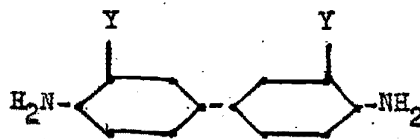
289225

en la que

X₁ y X₂ significan un átomo de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo, alcoxi o nitro.

- 5. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza una diamina aromática de la fórmula

10.

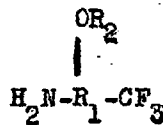


en la que

Y significa átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos alquilo o alcoxi.

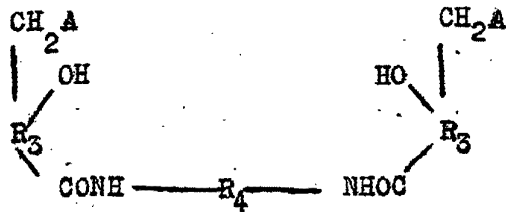
- 15. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la condensación se realiza a temperaturas elevada en un disolvente orgánico.

- 20. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza porque 2 moles del compuesto diazoico de una amina de la fórmula



- 25. se copulan con un mol de un compuesto de la fórmula

289225



5. donde en las fórmulas indicadas

R₁ significa un radical de benceno,

R₂ significa un radical alquilo, cicloalquilo y de preferencia un radical arilo,

10.

R₃ significa un radical naftaleno, en el que los grupos -CH₂A-, oxi- y -CONH- se hallan en posición 1,2,3,

R₄ significa un radical arileno y

A significa el radical de una amina.

15.

8. Procedimiento para la preparación de colorantes carboxiamidoazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 28 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 de Junio de 1963

20.

CIBA, S.A.

JAIIME ISEPN MIRALLES