

351255



CAS 6131/N

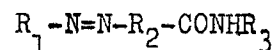
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS DE
COLORANTE AZOICO", a favor de la firma suiza CIBA. SOCIETE
ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos
y valiosos pigmento de colorante azoico, de la fórmula



donde

5. R_1 significa el radical de una amina diazoable
(en particular, de un aminobenceno),
- R_2 significa un radical hidrox-naftalínico en el
que los grupos azoico, hidroxílico y carbonamídico
se hallan en posición 1, 2, 3 ó un radical
cetometilénico y
- 10.

**POOR
QUALITY**



= 2 =

R_3 significa un radical naftoestírfico,
si

a) se condensa un haluro de ácido carboxílico de la
fórmula

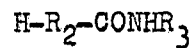
5. $R_1-N=N-R_2-CO$ halógeno

con un aminonaftoestirilo;

o bien

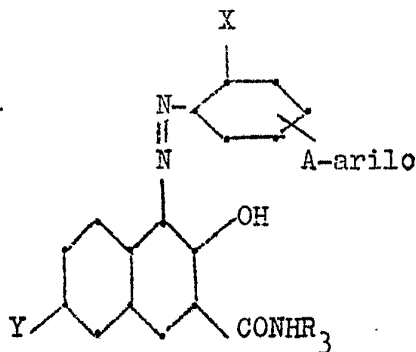
b) se copula un compuesto diazoico o diazoamínico
de una amina (en particular, de un aminobenceno)

10. con un componente de copulación de la fórmula



Particular interés tienen los pigmentos de
colorante monoazoico de la fórmula

15.



donde

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno,



un grupo alquílico o alcoílico de peso molecular bajo, un grupo fenoxílico, eventualmente substituido, un grupo de éster carboxílico o un grupo nitro,

5. A significa un grupo -CONH que se halla en posición meta o para respecto al grupo amínico, "arilo" significa un radical bencénico, naftalínico o p-difenílico, eventualmente substituido,
- Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno
10. R_3 tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes.

A título de ejemplos, cabe indicar los componentes diazoicos siguientes:

15. la anilina, y en particular las anilinas halogenadas, como
- la 2-, 3- ó 4-cloroanilina,
- la 3,4-dicloroanilina,
- la 2,3-dicloroanilina,
20. la 2,4-dicloroanilina,
- la 2,5-dicloroanilina,
- la 2,6-dicloroanilina,
- la 2,4,5-tricloroanilina,
- la 2,4,6-tricloroanilina,
25. la 2-, 3- ó 4-bromoanilina,



- la 2,4-dibromoanilina,
la 2,5-dibromoanilina,
la 2-metil-5-cloroanilina,
la 2-metil-4-cloroanilina,
5. la 2-metil-3-cloroanilina,
la 2-cloro-5-trifluorometilanilina,
lo mismo que las nitroanilinas, como
la 2-, 3- y 4-nitroanilina,
la 4-cloro-2-nitroanilina,
10. la 2-cloro-4-nitroanilina,
la 4-metil-3-nitroanilina,
la 2,4-dimetil-3-nitroanilina,
la 2-metil-5-nitroanilina,
la 2-metil-4-nitroanilina,
15. y las alcoxi- y fenoxi-anilinas, como
la 2- y 4-metoxianilina,
la 2- y 4-etoxianilina,
la 3-cloro-4-metoxianilina,
la 2-metoxi-5-nitroanilina,
20. la 2-metoxi-5-cloroanilinas,
la 2-metoxi-5-trifluorometilanilina,
el éter 2-amino-4-trifluorometil-4'-cloro-difenílico,
la 2-nitro-4-etoxianilina,
la 2-metoxi-4-cloro-5-metilanilina,
25. el éter 2-amino-4-cloro-difenílico,



- el éter 2-amino-2',4-dicloro-difenílico,
el éter 2-amino-4,4'-dicloro-difenílico
y asimismo
el éster metílico de ácido 1-amino-2-carboxílico,
5. el éster metílico de ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico,
el éster metílico de ácido 2-amino-5-nitrobenzoico,
el trifluoruro 4-amino-3-nitro-benzoico,
el trifluoruro 2-amino-5-nitro-benzoico,
10. la bencidina,
la 3,3'-diclorobencidina,
la 3,3'-dimetoxibencidina,
la metilamida de ácido 1-amino-2-cloro-benzen-5-carboxílico,
15. la 2,5-dimetoxi-4-benzoilamino-anilina,
la 2,5-dimetil-4-benzoilamino-anilina,
la 2-cloro-5-metoxi-4-benzoilamino-anilina,
la 2-metoxi-5-metil-4-benzoilamino-anilina,
pero en particular
20. la amida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
la anilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
la 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
la 3',5'-bis-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
25. la 2',4',5'-tricloroanilida de ácido 4-cloro-3-ami-



- nobenzoico,
- la 2',5'-dicloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-
-amino-benzoico,
- la 2',4'-dicloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-amino-
benzoico,
5. la 3'-trifluorometilanilida de ácido 2,4-dicloro-5-
aminobenzoico,
- la 3'-cloroanilida de ácido 2,4-dicloro-5-aminoben-
zoico,
10. la amida de ácido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico,
- la 3'-trifluorometilanilida de ácido 5-amino-4-
metoxi-2-diclorobenzoico,
- la 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metil-3-amino-
benzoico,
15. la 3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metil-3-ami-
no-benzoico,
- la amida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la anilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
- la 3'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
20. la 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metoxi-3-amino-
benzoico,
- la 2',4',5'-tricloroanilida de ácido 4-metoxi-3-
aminobenzoico,
- la anilida de ácido 4-carbometoxi-3-aminobenzoico,
25. la 3'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-



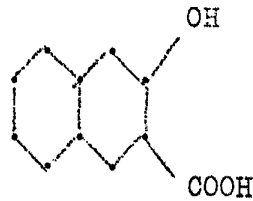
- aminobenzoico,
la 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-carboetoxi-3-aminobenzoico,
la 3',5'-bis-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
5. la 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
la 2',5'-dimetoxi-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
10. la 2',5'-dimetil-4'-cloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
la 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico y
la 2'-cloro-5'-trifluorometilanilida de ácido 4-cloro-3-aminobencensulfónico,
15.

Dado que los colorantes de este invento son pigmentos, quedan excluidos, naturalmente, los grupos hidrosolubilizantes, en particular los grupos hidrosolubilizantes ácidos, como los de ácido sulfónico o ácido carboxílico.
20.

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico a partir de los cuales se preparan los haluros de ácido se obtienen si se copula el compuesto diazoico de una amina con un ácido 2,3-hidroxinaftoico, eventualmente substituído en la posición 6 con un grupo de halógeno, alcoxilo
25.



o cianógeno, de la fórmula



5.

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico resultantes se tratan con agentes capacitados para transformar los ácidos carboxílicos en sus haluros (por ejemplo, en los cloruros o bromuros); así, en particular, con haluros de fósforo, como el pentabromuro de fósforo, el tricloruro de fósforo o el pentacloruro de fósforo, con oxihaluros de fósforo y, preferentemente, con cloruro de tionilo.

10.

El tratamiento con estos agentes halogenadores de los ácidos se efectúa de conveniencia en disolventes orgánicos indiferentes, como dimetilformamida, clorobencenos (por ejemplo, monoclorobenceno o diclorobenceno), tolueno, xileno o nitrobenceno, en el caso de los cinco últimos con adición de dimetilformamida.

15.

Para la preparación de los haluros de ácido carboxílico es por lo general conveniente secar de antemano los compuestos azoicos preparados en medio acuoso o liberarlos del agua aceotrópicamente por ebullición en un disolvente orgánico. Este secado aceotrópico puede efectuarse, si se quiere, inmediatamente antes del tratamiento con los agentes halogenadores de ácido.

20.

25.



Los cloruros resultantes de ácido carboxílico de colorante azoico se condensan entonces con un amino-naftoestirilo, preferentemente con el 4-amino-naftoestirilo, de la fórmula

5.



Como ejemplos de naftoestirilas substituídos cabe citar:

10.

- el 4-amino-3-cloro-naftoestirilo,
- el 4-amino-2,3-dicloro-naftoestirilo,
- el 4-amino-2-bromo-naftoestirilo,
- el 4-amino-5-ciano-naftoestirilo,
- el 5-amino-naftoestirilo y

15.

- el 5-amino-4-nitro-naftoestirilo.

20.

La condensación entre los cloruros de ácido carboxílico del tipo indicado antes y el amino-naftoestirilo se efectúa convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones, la condensación se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad aún a temperaturas que se hallan en el intervalo de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobenzono y similares. Para acelerar la reacción, se recomienda en general emplear un agente aceptor de ácido, como el acetato

25.



- sódico anhídrido o la piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se consiguen con muy buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente segregar antes los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos. Pero en muchos casos puede renunciarse sin perjuicio a la segregación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.
- 5.
10. Según la modalidad de realización b) del procedimiento de este invento, se llega a los nuevos colorantes si se copula un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina con una arilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico o de ácido acetoacético cuyos radicales arilídicos se derivan de un aminonaftoestirilo.
- 15.
20. Las arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico necesarias para este fin pueden prepararse por método ya de sí conocido a partir de un ácido 2,3-hidroxinaftoico, eventualmente substituído en la posición 6, y 4-aminonaftoestirilo en medio anhidro (como tolueno, xileno, clorobenceno, etc.), bajo la influencia de un agente de condensación, como el tricloruro de fósforo. Las respectivas arilidas de ácido acetoacético son asequibles por adición de diceteno a aminonaftoestirilo.
25. La copulación se desarrolla por adición



- gradual de la solución alcalinoacuosa del componente de copulación a la solución ácida de la sal diazónica. La cantidad de hidróxido alcalino que ha de utilizarse para la solución del componente de copulación se mide convenientemente de manera que baste para neutralizar el ácido mineral que se desprende de la sal diazónica durante la copulación. Esta se efectúa convenientemente con un pH de 4 a 6. El pH se ajusta ventajosamente por adición de un amortiguador. En calidad de amortiguadores están indicadas, por ejemplo, las sales, en particular las sales alcalinas del ácido fórmico, del ácido fosfórico o especialmente del ácido acético. La solución alcalina del componente de copulación contiene de conveniencia un agente humectante, dispersante o emulgente, por ejemplo un sulfonato de aralquilo, como el sulfonato de dodecila benceno o/sal sódica del ácido 1,1'-naftilmetansulfónico, productos de policondensación de óxidos de alquilenos, como el producto de la acción de óxido de etileno sobre paraoctilfenol terciario, y ésteres alquílicos de sulforricino-
5. leatos, por ejemplo el sulforricinoleato de n-butilo. La dispersión del componente de copulación puede contener también con ventaja coloides protectores, por ejemplo metilcelulosa o pequeñas cantidades de disolventes orgánicos inertes, insolubles o difícilmente solubles en
 10. agua, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, eventualmen-
 - 15.
 - 20.
 - 25.



te halogenados o nitrados, como el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, los diclorobencenos o el nitrobenzeno, lo mismo que halohidrocarburos alifáticos, como por ejemplo el tetracloruro de carbono o el tricloroetileno, y disolventes orgánicos miscibles con el agua, como acetona, éter monometílico de etilenglicol, metiletilcetona, metanol, etanol, isopropanol o dimetilformamida.

La copulación puede efectuarse también ventajosamente combinando continuamente una solución ácida de la sal diazónica con una solución alcalina del componente de copulación, en una tobera mezcladora, lo que hace que se produzca una copulación inmediata de los componentes. Hay que procurar que el componente diazoico y el componente de copulación se hallen en la tobera mezcladora en cantidades equimoleculares, aunque un pequeño exceso del componente de copulación resulta ventajoso. Esto se realiza de la manera más sencilla por la regulación del pH del líquido en la tobera mezcladora. También debe procurarse que en la tobera mezcladora se produzca una intensa turbulencia de ambas soluciones. La dispersión de colorante que se origina se extrae constantemente de la tobera mezcladora y el colorante se separa por filtración.

Si se parte de compuestos diazoamínicos, la copulación se realiza de preferencia en un disolvente orgánico, eventualmente en un disolvente orgánico acuoso,



de preferencia en presencia de un ácido.

Las arildiazoamidas que han de emplearse según este procedimiento se obtienen de manera conocida, por condensación de una sal de arildiazonio con una amina

5. primaria o, preferentemente, secundaria. Para este fin son aptas las más diversas aminas; por ejemplo:

aminas alifáticas, como

la metilamina,

la etilamina,

10. la etanolamina,

la propilamina,

la butilamina,

la hexilamina;

y en particular

15. la dimetilamina,

la dietilamina,

la dietanolamina,

la metiletanolamina,

la dipropilamina o

20. la dibutilamina,

el ácido aminoacético,

el ácido metilaminoacético,

el ácido butilaminoacético,

el ácido aminoetansulfónico,

25. el ácido metilaminoetansulfónico,



- el ácido guaniletansulfónico y
el ácido beta-aminoetilsulfúrico;
aminas alicíclicas, como
la ciclohexilamina,
5. la N-metilciclohexilamina y
la dicitclohexilamina;
aminas aromáticas, como
el ácido 4-amino-benzoico,
el ácido sulfanílico,
10. el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico,
la (4-sulfofenil)-guanidina,
el ácido 4-N-metilaminobenzoico,
el ácido 4-etilaminobenzoico,
el ácido 1-aminonaftanil-4-sulfónico y
15. el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico;
aminas heterocíclicas, como
la piperidina,
la morfolina,
la pirrolidina,
20. el dihidroindol;
y por último también
la cianamida sódica o
la dicianamida.

25. Por lo general, los compuestos diazoamínicos resultantes son difícilmente solubles en agua fría



y pueden separarse en forma cristalizada del medio reaccional, eventualmente después de salificación. En muchos casos, las tortas húmedas de prensa pueden emplearse para la transformación ulterior. En algunas circunstancias

5. puede ser conveniente deshidratar las diazoamidas antes de la reacción, por secado en vacío o, después de suspensión en un disolvente de la torta húmeda de prensa, eliminando el agua por destilación azeotrópica.

La copulación del compuesto diazoamínico

10. con el naftol se efectúa en un disolvente orgánico, por ejemplo en clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenzeno, piridina, etilenglicol, éter monoetílico o monometílico de etilenglicol, dimetilformamida, ácido fórmico o ácido acético. Cuando se emplean disolventes que son miscibles
15. con el agua, no es necesario emplear en forma anhidra los compuestos diazoamínicos; pueden emplearse, por ejemplo, las tortas húmedo-acuosas del filtro de succión. La disociación del compuesto diazoamínico que precede a la copulación se efectúa en medio ácido. Cuando se emplean
20. disolventes neutros es necesaria la adición de un ácido, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético.

La copulación se efectúa de conveniencia en caliente, de preferencia a temperaturas entre 80 y 180°C,

25. y por lo general se desarrolla con mucha rapidez y de ma-



nera completa.

- Gracias a su insolubilidad, los pigmentos obtenidos pueden aislarse de las mezclas reaccionales por filtración. Dado que los productos secundarios quedan en solución, los pigmentos resultantes se presentan con extraordinaria pureza. Está indicado el tratamiento final con disolventes orgánicos en el caso de los pigmentos que se obtienen por la vía de la copulación acuosa. Otras ventajas más del procedimiento de este invento son el gran rendimiento, la forma favorable para la técnica de la pigmentación y la constancias de las propiedades que se logran en los pigmentos obtenidos.

- Los pigmentos resultantes de este procedimiento pueden, gracias a sus propiedades favorables, emplearse para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar lo mismo que para la preparación de barnices coloreados o formadores coloreados de barnices, soluciones o productos a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como las resinas de polimerización o las resinas de condensación, por ejemplo aminoplastos, resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropi-



leno y el poliacrilonitrilo), goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Además, se pueden emplear ventajosamente para la fabricación de lápices de colores, preparados cosméticos o placas de laminación.

5. En los ejemplos que siguen, las partes en tanto no se indique otra cosa, significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

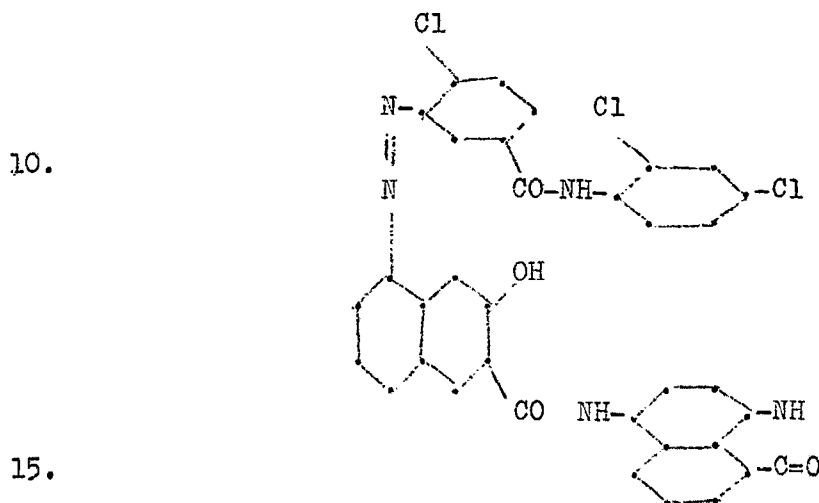
EJEMPLO 1

10. Se calientan a temperatura de 130 a 140°, durante 9 horas, en 100 volúmenes de clorobenceno y con 4,55 volúmenes de cloruro de tionilo, 12,6 partes del colorante que se obtiene por copulación de 1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2,4-dicloro-benceno, diazoado, con ácido 2,3-hidroxinaftoico. Después del enfriamiento, se separa por filtración el cloruro de ácido colorante que aparece entonces en forma de agujas, se le lava con un poco de benceno y se le seca en vacío a temperatura de 60 a 70°. Se obtienen 11,25 partes del cloruro (86,2 % de la teoría).
- 15.
- 20.

11,2 partes de este cloruro se calientan a temperatura de 130 a 140° con 4,2 partes de 4-amino-naftoestirilo y 2 volúmenes de piridina en 500 volúmenes



de clorobenceno, durante 12 horas. Transcurrido este tiempo, se separa por filtración en caliente el pigmento resultante, se le lava con clorobenceno caliente, con dimetilformamida fría, con etanol y con agua y se le seca en vacío a temperatura de 70 a 60°. Se obtienen 12,15 partes (85 % de la teoría) de un polvo rojo oscuro. Este pigmento corresponde a la constitución



La tabla que sigue contiene otros colorantes pigmentarios que se preparan por la vía que se ha indicado. La columna I menciona la base diazoica empleada, mientras que la columna II caracteriza el matiz de la hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento.



	I	II
	1 1-(3'-amino-4'-metil-benzoil-amino)- -2-cloro-5-trifluorometil benceno	rojo
5.	2 1-(3'-amino-4'-metil-benzoilamino)- benceno	escaarlata
	3 1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2- -cloro-5-trifluorometil-benceno	pardo rojizo
	4 1-(3'-amino-4'-metoxi-benzoilamino)- -3-difluorometil-benceno	rojo
10.	5 1-(3'-amino-4'-metoxi-benzoilamino)- -2-cloro-5-trifluorometil-benceno	burdeos
	6 1-(3'-amino-4'-metoxi-benzoilamino)- benceno	rojo
15.	7 1-(3'-amino-4-cloro-benzoilamino)-benceno	pardo rojizo
	8 1-(3'-amino-4-metil-benzoilamino)-3- -trifluorometil-benceno	rojo
	9 1-(3'-amino-benzoilamino)-2-cloro-5- -trifluorometil-benceno	escaarlata
20.	10 1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-3- -trifluorometilbenceno	pardo rojizo
	11 1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-tri- clorobenceno	rojo opaco



	I	II
	12 1-(3-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-trifluorometil-4-cloro-benceno	rojo
	13 1-amino-2-metoxi-4-nitro-benceno	violado opaco
5.	14 1-amino-2,5-dicloro-benceno	pardo
	15 1-(3'-amino-4'-benzoilamino)-2-trifluoro-metil-4-cloro-benceno	rojo
	16 1-(3'-amino-4'-metoxi-benzoil-amino)-2,5-dicloroobenceno	burdeos
10.	17 1-(3'-amino-4'-benzoilamino)-2-metil-benceno	rojo
	18 1-(3'-amino-4'-cloro-benzoil-amino)-2-metoxi-benceno	rojo opaco
15.	19 1-(3'-amino-4'-metil-benzoil-amino)-2-cloro-benceno	rojo
	20 1-(3'-amino-4'-metil-benzoil-amino)-2-metil-amino)-2-metil-benceno	rojo
	21 1-(3'-amino-4'-metoxi-benzoil-amino)-2-metil-benceno	rojo azulado
20.	22 1-(3'-amino-4'-metoxi-benzoil-amino)-2-metoxi-benceno	rojo azulado



	I	II
	23 1-(3'-amino-4'-metil-benzoil-amino)- -2,5-dicloro-benceno	rojo azulado
5.	24 1-(3'-amino-4'-cloro-benzoil-amino)-2- -clorobenceno	rojo
	25 1-amino-2-cloro-5-trifluorometil-ben- ceno	rojo
	26. 2,4,5-tricloro-1-amino-benceno	caqui
10.	27 2-nitro-4-cloro-1-amino-benceno	pardo
	28 monometilamida de ácido 3-amino-4- metilbencen-1-sulfónico	rojo

EJEMPLO 2

15. En una mezcla de 25 volúmenes de dimetilforma-
mida y 6 volúmenes de ácido clorhídrico 5-n se diazoan
a temperatura de 0 a 5°, con 5 volúmenes de nitrito só-
dico 2-n y en unos 30 minutos, 3,39 partes de éster me-
tilico de ácido 2-amino-bencen-1-carboxílico/(2',5'-
20. dicloro-fenil)-amida de ácido 4-carboxílico. Se obtiene
una suspensión del compuesto diazoico.

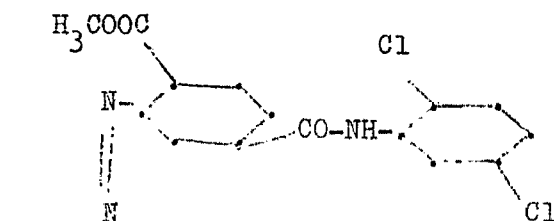


Se disuelven en 50 volúmenes de dimetilformamida 3,54 partes de 4-(2',3'-oxinaftoilamino)-naftoestirilo y se trata la solución con 3,3 partes de acetato sódico anhidro. Se añade entonces en el curso de unos 15 minutos

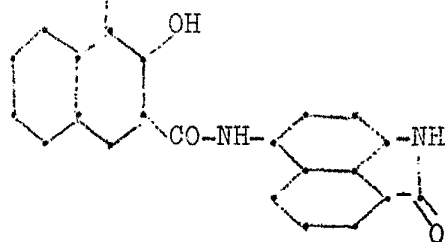
5. la suspensión diazoica y se agita durante una noche a la temperatura ambiente. Luego se separa el pigmento por filtración y se le lava con agua caliente y metanol. Después de secar, se obtienen 6,3 partes de producto bruto.

10. Mediante breve calentamiento en nitrobencono hasta ebullición, se obtiene el pigmento en forma utilizable colorísticamente, como polvo suave rojo que tiñe la hoja de cloruro de polivinilo con matiz rojo subido, de buena solidez a la migración. Este pigmento tiene la fórmula

15.



20.





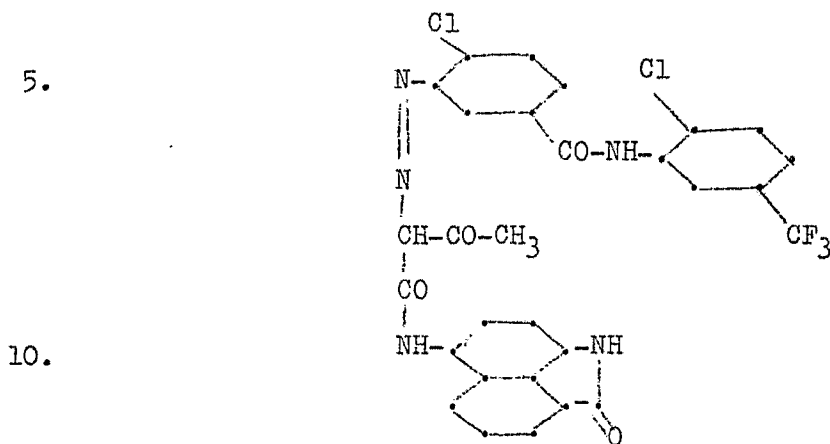
EJEMPLO 3

Se disuelven 3,49 partes de 1-(3'-amino-4'-cloro-benzoilamino)-2-cloro-5-trifluorometil-benceno en 20 volúmenes de ácido acético, a unos 50°, y se trata la solución con 2,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. El clorhidrato de la base se precipita entonces en forma de papilla espesa. Se refrigera exteriormente a 0°, se añaden todavía 5 partes de hielo y se diazoa en el curso de media hora, a 0-5°, con 2,5 volúmenes de una solución 4-n de nitrito sódico. La solución diazoica resultante se filtra con un poco de kieselgur.

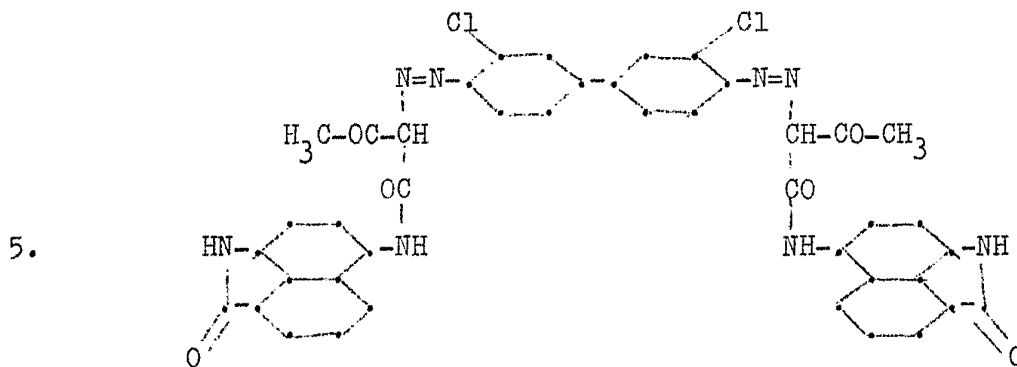
Se disuelven en 75 volúmenes de dimetilformamida, 2,68 partes de la arilida obtenible por reacción de 4-amino-naftoestirilo con diceteno en ácido acético y se trata esta solución con 3,3 partes de acetato sódico anhidro. A esta mezcla de copulación se añade en el curso de media hora la solución diazoica anterior. Se agita todavía algunas horas a la temperatura ambiente y luego se aísla por filtración el pigmento formado y se le lava con agua y alcohol. Después de secar, se obtienen 5 partes de un producto duro, que se recristaliza al ser calentado brevemente en nitrobenzono y asume una forma utilizable colorísticamente. Este tratamiento final puede efectuarse también sin secado intermedio, destilando el agua aceotrópicamente. Se obtienen 4 partes de un polvo anaranjado,



que tiñe la hoja de cloruro de polivinilo con matiz amarillo subido, de buena solidez a la migración y a la luz. El pigmento corresponde a la fórmula



Si se copula, de la manera indicada antes, 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-1,1'-difenilo, tetrazoado, con 2 equivalentes de la misma arilida, se llega a un colorante pigmentario que tiñe de anaranjado, de la fórmula



EJEMPLO 4

10. Se mezclan entre sí 65 partes de cloruro de polivinilo, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del pigmento obtenido según el Ejemplo 1 y luego se lamina la mezcla en vaivén en una calandria de dos cilindros, a 140° y durante 7 minutos. Se obtiene una hoja roja, de muy buena solidez a la luz y a la migración.



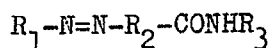
= 26 =

REIVINDICACIONES

Descripto el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 3239/67 del 6.3.67 y

5. del 2.2.68.

1. Procedimiento para la preparación de pigmentos de colorante azoico, de la fórmula



donde

10. R_1 significa el radical de una amina diazizable (en particular, de un aminobenceno)
- R_2 significa un radical hidroxinaftalínico, en el que los grupos azoico, hidroxílico y carbonamídico se hallan en posición 1,2,3 o un radical cetometilénico y
15. R_3 significa un radical naftoestirílico, caracterizado por
- a) condensarse un haluro de ácido carboxílico de la fórmula
20. $R_1-N=N-R_2-COhalógeno$
- con un aminonaftoestirilo,



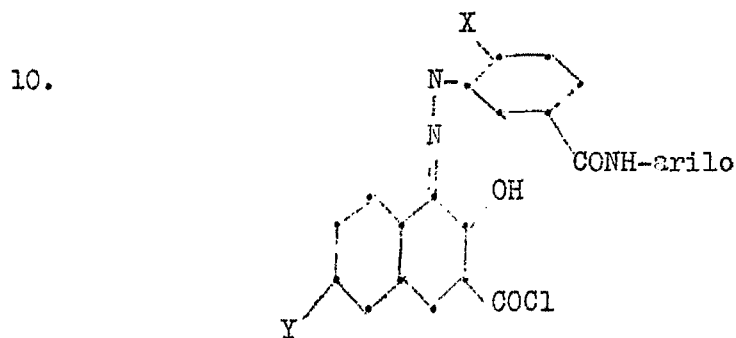
= 27 =

o bien

- b) copularse un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina (en particular, de un aminobenceno) con un componente de copulación de la fórmula



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por condensarse un haluro de ácido carboxílico de la fórmula



15. donde

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo alquílico o alcoílico de peso molecular bajo, un grupo fenoxílico, eventualmente sustituido, un grupo de éster carboxílico o un grupo nitro e

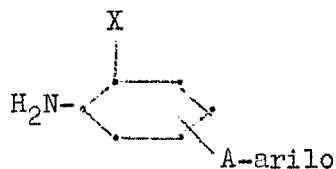
20.

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alcoilo o cianógeno,



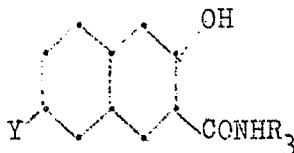
con un aminonaftoestirilo.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



10.

con un naftol de la fórmula



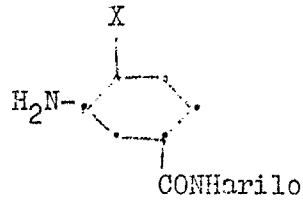
15.

teniendo en ambas fórmula X e Y el mismo significado que en la reivindicación 2.

20. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de un componente diazoico de la fórmula



= 29 =

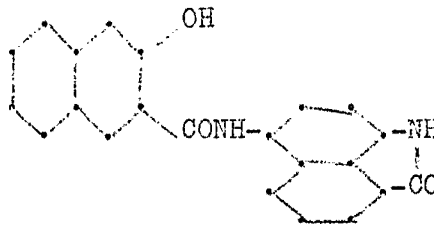


5. donde

X tiene el mismo significado que en la reivindicación 2.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado por partirse de un naftol de la fórmula

10.



15.

6. Procedimiento para la preparación de pigmentos de colorante azoico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 29 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 5 de Marzo de 1968
p.a.


Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ