



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C-09
SUBCLASE	B

367.826

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 AZOICOS DESMETALIZADOS", a favor de la firma J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos desmetalizados, en medio no acuoso.

- Las dificultades que se presentan respecto al rendimiento, la pureza o el matiz y la constancia de la calidad de los pigmentos azoicos de pesos moleculares altos, cuando en la copulación acuosa normal de compuestos diazoicos sin grupos de ácido sulfónico hidrosolubilizantes se emplean componentes azoicos que carecen igualmente de grupos de ácido sulfónico hidrosolubilizan-
- 5.
 - 10.

POOR
QUALITY



- tes, son conocidas y apenas evitables. En estos casos se recurre muchas veces a los humectantes y dispersantes, así como a los coloides protectores, como materias auxiliares en la mezcla reaccional. No obstante, estas
5. medidas suelen resultar técnicamente insatisfactorias. Así, por estos métodos usuales los compuestos diazoicos sin grupos de ácido sulfónico solubilizantes apenas si pueden combinarse con componentes azoicos de doble copulación y sin grupos de ácido sulfónico solubilizan-
10. tes, para formar productos de copulación doble homogéneos. Se ha propuesto ya obviar todas estas dificultades efectuando la copulación en medio anhidro, en preparación reaccional concentrada y con mixturación mecánica intensa y eventualmente acondicionar los pigmentos resultantes por medio de un tratamiento térmico
15. con disolventes orgánicos de punto de ebullición alto. Para ello es ineludiblemente necesario preparar los compuestos diazoicos en una operación especial. En ella hay que aislar los compuestos diazoicos en forma de sus
20. sales de ácido naftalin-mono- y -di-sulfónico o en forma de sales dobles de cloruro de zinc y luego, en general, mezclarlos todavía con sales inorgánicas aceptoras de agua. Esta manera de proceder es complicada y entretendida.
25. Ahora se ha descubierto que pueden prepa-



rarse pigmentos azoicos desmetalizados a base de compuestos diazoicos y componentes azoicos que carecen de grupos de ácido sulfónico, por diazoación y copulación en disolventes orgánicos y en preparación reaccional concentrada, eventualmente con tratamiento térmico de los pigmentos azoicos resultantes en disolventes de punto de ebullición alto, en una sola operación y por tanto de modo económicamente favorable, si la diazoación, sin aislamiento del compuesto diazoico, se efectúa en medio orgánico y la copulación se efectúa en fase heterogénea, de tal modo que el componente diazoico y/o el componente de copulación se hallen en suspensión orgánica, en la que los disolventes orgánicos contengan a lo sumo 10 % de agua.

En la preparación de pigmentos azoicos por este nuevo procedimiento no era previsible que la copulación en fase orgánica heterogénea se desarrollara llanamente, aún cuando el componente de copulación y/o el componente diazoico sean difícilmente solubles en el respectivo disolvente orgánico, o mezcla de disolventes, que contiene a lo sumo 10 % de agua. Sorprendentemente, se originan pigmentos puros y de color intenso con buen rendimiento.

El procedimiento de este invento ahorra la estabilización, el aislamiento y el secado del compuesto



5. diazoico. La diazoación, la copulación y en ocasiones también el acondicionamiento del pigmento azoico desmetalizado que se origina pueden, sorprendentemente, efectuarse en una sola operación en un disolvente o mezcla de disolventes, sin dispendioso aislamiento intermedio o secado intermedio. Es particularmente digno de nota que, según las condiciones, incluso la diazoación y la copulación pueden efectuarse prácticamente al mismo tiempo. El procedimiento de este invento puede realizarse de manera racional y barata, con empleo de disolventes relativamente económicos, que pueden recuperarse en su mayor parte.

10. Según este invento se preparan en particular los pigmentos desmetalizados, carentes de grupos de ácido sulfónico, cuyo peso molecular es de 500 a lo menos, que contienen en la molécula a lo menos dos grupos $-CO-NH$ y que en la copulación en medio acuoso que es usual en los otros casos dan productos de escasa calidad. Estos pigmentos azoicos desmetalizados son en primer término los de la serie 2-hidroxi-naftalín-3-carbonarilamídica y de la serie acilacetoarilamídica.

20. A continuación se reseñan algunos ejemplos de componentes diazoicos y tetrazoicos, así como de componentes monocopulantes y bicopulantes, que entran en cuenta para el procedimiento de este invento. La elección



de los componentes se efectúa de preferencia de manera que el pigmento azoico desmetalizado que se origine contenga a lo menos dos grupos -CO-NH.

Ejemplos de componentes diazoicos

5. 2,4- y 2,5-dicloroanilina,
2,4,5-tricloroanilina,
2-cloro-4-nitroanilina,
4-cloro-2-nitroanilina,
2-metoxi-4-nitroanilina,
10. 4-metoxi-2-nitroanilina,
éster metílico de ácido 2-aminobenzoico,
éster dimetílico y dietílico de ácido aminotereftálico,
4-metoxi-3-aminofenilbencilsulfona,
4-metil-3-aminodifenilsulfona,
15. dietilamida de ácido 4-metoxi-3-aminobencensulfónico,
metilamida de ácido 2-metoxi-5-metil-4-aminobencensulfónico,
anilida de ácido 2,5-dimetoxi-4-aminobencensulfónico,
2,5-dimetoxi- y 2,5-dietoxi-4-benzoilaminoanilina,
20. 2-metoxi-5-metil-4-benzoilaminoanilina,
4-etoxi-3-aminobenzamida,
anilida de ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico,
2',4'-dimetilanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
4'-cloroanilida de ácido 4-metil-3-aminobenzoico,
25. 2'-metil-5'-cloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,



2',4'- y 2',5'-dicloroanilida de ácido 4-cloro-3-amino-
benzoico,

2',4',5'-tricloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminoben-
zoico,

5. 2'-metil-3'-cloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
2',5'-dicloroanilida de ácido 4-carboetoxi-3-aminobenzoico,
ácido 4-cloro-3-aminobenzoico,
ácido 4-metoxi-3-aminobenzoico y
ácido 4-metil-3-aminobenzoico.

10. Ejemplos de componentes tetrazoicos

3,3'-diclorobencidina,
2,5,2',5'-tetraclorobencidina,
3,3'-dimetoxibencidina y
3,3'-dimetilbencidina.

15. Ejemplos de componentes monocopulantes

- anilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico,
4'-cloroanilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico,
3'-nitroanilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico,
2'-metoxianilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico,
20. 2'-metil-anilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico,
2',3'-dimetil-anilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-
carboxílico,
2',4'-dimetoxi-5'-cloroanilida de ácido 2-hidroxinaftalin-
3-carboxílico,



- 2',5'-dimetoxi-4'-cloroanilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico,
2'-metil-4'-cloroanilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico,
5. 2'-metil-4'-metoxianilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico,
4'-cloroanilida de ácido 2-hidroxicarbazol-3-carboxílico,
6-(2',3'-hidroxinaftoilamino)-2,4-dioxotetrahidroquinazolina,
10. 5-(2',3'-hidroxinaftoilamino)-bencimidazolona-(2),
1-(2',3'-hidroxinaftoilamino)-2-metoxi-5-cloro-4-benzoilaminobenceno,
2'',5''-dicloroanilida de ácido 3-(2',3'-hidroxinaftoilamino)-4-cloro-benzoico,
15. anilida de ácido acetoacético,
2-cloroanilida de ácido acetoacético,
2-metoxianilida de ácido acetoacético,
2,4-dimetilanilida de ácido acetoacético,
2,5-dimetoxi-4-cloroanilida de ácido acetoacético,
20. 5-acetoacetilaminobencimidazolona-(2),
ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico y
ácido 2-hidroxicarbazol-3-carboxílico.

Ejemplos de componentes
bicopulantes

25. bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-1,4-diaminobenceno,



- bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-1,4-diamino-2-clorobenceno,
bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-1,4-diamino-2-metil-5-clorobenceno,
bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-bencidina,
5. bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-o-tolidina,
bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno,
bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno,
10. bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-1,4-diamino-2,5-diclorobenceno,
bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-1,4-diamino-2-metoxi-5-clorobenceno,
éter bis-(2',3'-hidroxinaftoil)-p,p'-diaminodifenílico,
15. bis-(acetoacetil)-bencidina,
bis-(acetoacetil)-o-tolidina,
bis-(acetoacetil)-1,4-diamino-2,5-diclorobenceno,
bis-(acetoacetil)-1,4-diamino-2-metil-5-clorobenceno
y
20. di-(o-clorofenilamida) de ácido tereftaloil-bis-acético.

Los disolventes utilizables según este invento son, por ejemplo:

- el o-diclorobenceno,
el clorobenceno,
25. el xileno,
el benceno,



- el tolueno,
- el tetracloroetano,
- los hidrocarburos de petróleo,
- el nitrobenzeno,
- 5. el tetracloruro de carbono,
- el cloroformo,
- la tetrahidronaftalina,
- el ácido acético glacial,
- el metanol,
- 10. etcétera.

- El medio de diazoación y copulación puede, junto a la porción orgánica predominante, contener también agua. Dado que ésta debe eliminarse durante el acondicionamiento, resulta de conveniencia económica elegir
15. los materiales de partida de modo que el contenido de agua sea menor de un 10 % respecto a los disolventes orgánicos.

- En calidad de agentes de diazoación se utilizan los ésteres del ácido nitroso, como el nitrito de amilo, el nitrito de butilo, el éster metílico o etílico, o también nitrito sódico cristalino o acuoso concentrado. Pero también pueden emplearse como agentes de diazoación, según este invento, el éster octílico del ácido nitroso, el tetraóxido de dinitrógeno, el trióxido de dinitrógeno
- 20.
25. o el cloruro o bromuro de nitrosilo. También el nitrito



sódico es utilizable según este procedimiento igual que los ésteres del ácido nitroso.

- La elaboración de los pigmentos preparados por este procedimiento se efectúa eliminando, por filtración, centrifugación o destilación, el disolvente empleado.
- 5.

- Cuando el pigmento azoico preparado según este invento contiene, después de separado por filtración, cloruro sódico u otra sal inorgánica, es ventajoso lavarlo primeramente con el disolvente orgánico empleado para el acondicionamiento, al que se hayan agregado humectantes idóneos (como, por ejemplo, el aceite de rojo turquí), y luego con agua. Si en la torta del filtro existe acetato sódico, se lava de preferencia con el disolvente orgánico y luego con metanol. Sumamente sencillo resulta lavar el pigmento cuando no contiene ninguna sal alcalina en absoluto, es decir, cuando se le diazoa, por ejemplo, con nitrito de alquilo y no se ha empleado luego ninguna otra sal alcalina. En este caso basta un lavado con el disolvente utilizado para el acondicionamiento o la copulación.
- 10.
- 15.
- 20.

- Una variante del procedimiento de este invento consiste en preparar primeramente, actuando de manera análoga y en medio orgánico, colorantes azoicos que presenten grupos carboxílicos no degradados y con-
- 25.



- vertir éstos en la estructuración del colorante, igualmente sin aislamiento intermedio, pasando por los cloruros de ácido y con mono- o di-aminas o alcoholes, en los respectivos derivados de amida de ácido o ésteres...
5. Los ácidos azocarboxílicos utilizados carecen también en este caso de grupos de ácido sulfónico hidrosolubilizantes, aparte de los grupos de ácido carboxílico transformables en los grupos de haluro de ácido. El grupo de ácido carboxílico que se hace reaccionar convirtiéndolo
 10. en el grupo de éster o de arilamida puede hallarse en el componente diazoico y/o en el componente de copulación. De esta manera pueden prepararse colorantes azoicos que tienen en la molécula uno o varios grupos carboxílicos libres, que son aptos como productos intermedios para la preparación de pigmentos y en los
 15. que el grupo o los grupos de ácido carboxílico se convierten en los respectivos grupos de haluro de ácido carboxílico, para luego transformarlos en arilamidas o ésteres. La ventaja de este procedimiento del invento
 20. radica en que se obtienen valiosos pigmentos azoicos en un disolvente o mezcla de disolventes sin ningún aislamiento intermedio desde la diazoación, pasando por la copulación y la formación de cloruro de ácido hasta la formación de éster o arilamida y en ocasiones el trata-
 25. miento térmico.



- A veces se hace seguir a la preparación según este invento de los pigmentos, o sea a la diazoación y copulación en disolvente orgánico sin aislamiento intermedio del componente de diazoación, un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico puede realizarse en el mismo disolvente o mezclas de disolventes en que se han realizado la diazoación y la copulación; pero también puede cambiarse el disolvente. Por lo general, dicho tratamiento térmico se efectúa a temperaturas superiores a 100° C, la mayoría de las veces entre 110 y 180° C, y eventualmente también con empleo de presión. Un tratamiento térmico o acondicionamiento de los pigmentos se realiza particularmente cuando debe aumentarse la resistencia a la migración en cloruro de polivinilo de los pigmentos preparados según este invento.
- 5.
- 10.
- 15.

- Otra modalidad ventajosa de realización del procedimiento consiste en que el pigmento preparado según este invento, que por lo general está contenido en un 5 % en el disolvente, no se libera o sólo se libera parcialmente de los disolventes orgánicos después de la filtración y el lavado. Después de filtrar el pigmento, el disolvente en cuestión que todavía queda en el pigmento puede reemplazarse o completarse total o parcialmente por otro disolvente. Asimismo es posible añadir a estas pastas de pigmento obtenidas según el
- 20.
- 25.



invento polímeros orgánicos, como, por ejemplo, cloruro de polivinilo, acetato o butirato de celulosa o resinas. Esta adición es independiente de la finalidad de empleo y del disolvente que se emplee en cada caso o que se añada más tarde.

- 5.
- De esta manera se obtienen pastas de pigmento con disolvente que contienen el pigmento en división muy fina, las cuales son aptas directamente para pigmentar material polímero orgánico, como por ejemplo barnices o plásticos. Cuando se actúa según este invento en hidrocarburos clorados a los que en ocasiones se ha añadido todavía un poco de cloruro de polivinilo, las pastas de pigmento resultante que se presentan después de filtrar el pigmento pueden utilizarse directamente para la pigmentación del cloruro de polivinilo o de otros plásticos.
- 10.
- 15.

- Los pigmentos preparados según este invento pueden emplearse en medios inorgánicos u orgánicos para teñir o pigmentar papel en la masa o en la extensión, barnices, plásticos (como, por ejemplo, cloruro de polivinilo, poliuretano, polipropileno o polietileno), ésteros de celulosa, masas para hilar y láminas, o para estampar con pigmento géneros textiles.
- 20.

- Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar el invento. En ellos, las temperaturas están expresadas
- 25.



en grados centígrados. Las partes, en tanto no se advierta otra cosa, son partes en peso. Las partes en peso se refieren a los volúmenes como el gramo al centímetro cúbico.

5. Ejemplo 1

Agitando, se deslían en 710 g de o-diclorobenceno 31,6 g de 2',4'-dicloroanilida pulverizada de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico y 29,5 g de 2',4'-dimetil-anilida, igualmente pulverizada, de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico y luego se añaden todavía 105,0 g de ácido acético glacial y 20,0 g de etanol. Al cabo de una hora de agitación a 20°, se instila en el curso de 15 minutos 22,8 g de solución acuosa de nitrito sódico al 33,3 % con lo cual la temperatura sube hasta 27° y empieza la formación de pigmento. Se agita durante 15 horas a 30-32° y luego se calienta la suspensión a 140° durante 2 horas. En este tiempo pasa por el refrigerador descendente un destilado de unos 75 cc. A continuación se filtra el pigmento en caliente, se le lava con o-diclorobenceno, luego con una solución al 8 % de aceite de rojo turquí en o-diclorobenceno y por último con agua caliente y se le seca a 80°. Se obtienen 55,0 g de pigmento rojo.

El o-diclorobenceno se recupera por destilación simple o destilación con vapor de agua.



Ejemplo 2

- A 710 g de o-diclorobenceno se añaden agitando 31,6 g de 2',4'-dicloroanilida de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico y 29,5 g de 2',4'-dimetilanilida de ácido 2-hidroxi-naftalin-3-carboxílico, ambas en forma de polvo, y por último todavía 60,0 g de ácido acético glacial. Al cabo de media hora de agitación, se enfría hasta 15° y se introduce en la suspensión por un tubo de admisión de gas, en 20 minutos, nitrito de etilo, con lo que pronto se inicia la formación de pigmento.
10. El nitrito de etilo se desarrolla en un pequeño matraz anexo, por instilación de 14,2 g de ácido sulfúrico al 50 % en una mezcla agitada de 24,9 g de solución acuosa de nitrito sódico al 33,3 % y 6,25 g de etanol de unos 25°. El resto de nitrito de etilo que queda al final en la instalación se arrastra a la suspensión por medio de aire. Luego se calienta la suspensión a 30° en el curso de una hora, a 80° en el curso de otra hora y a 140° en el curso de una hora más, mientras se destila una pequeña cantidad de porciones fácilmente volátiles. Luego se filtra el pigmento en caliente, se lava con o-diclorobenceno y se lo seca a 80°. El rendimiento es de 55,1 g de pigmento rojo, que, por ejemplo, muestra en cloruro de polivinilo blando buena solidez a la migración y en los barnices muy buena solidez al sobrelaqueado.
- 15.
- 20.
- 25.



5. Si no se calienta la suspensión de pigmento, sino que se la filtra a 30°, se lava y se seca, se obtiene un producto que resiste algo menos bien a la migración pero tiene muy buena resistencia al sobrelaqueado.

10. El procedimiento puede efectuarse igualmente bien con nitrito de metilo en lugar de nitrito de etilo. El nitrito de metilo puede desarrollarse cómodamente a partir de ácido sulfúrico, metanol y nitrito sódico acuoso. En ensayo pequeño, se introduce convenientemente alrededor de 50 % de exceso de este agente diazoante; prácticamente no se produce nitrosación del componente copulante.

15. En lugar de o-diclorobenceno, pueden emplearse también, con resultados más o menos igualmente buenos, el clorobenceno, el xileno, el tetracloroetano y el nitrobenceno. Entran asimismo en cuenta el tolueno, el benceno, el tetracloruro de carbono, el cloroformo y los hidrocarburos de petróleo.

20. Ejemplo 3

25. En una mezcla de 467,0 g de ácido acético glacial y 0,5 g de aceite de rojo turquí se introducen, agitando, 31,6 g de 2',4'-dicloroanilida de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico, en forma de polvo, se instilan todavía en el curso de 15 minutos 22,0 cc de ácido clo-



- rhídrico 10-n y se agita durante la noche, a 22°, la suspensión resultante. Luego de enfriar hasta 15°, se hacen afluir, en el curso de un minuto, 21,5 g de solución acuosa de nitrito sódico al 33,3 %, con lo que se
5. forma una solución de color pardo casi ímpida. Tres minutos más tarde se añade, en el curso de 3 minutos, una solución de 3,5 g de 2',4'-dimetilanilida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico en 212,0 g de metanol y 8,0 g de hidróxido sódico. La temperatura llega a 28° y
10. se forma una suspensión de pigmento roja. Al cabo de 10 minutos se añaden a esta mezcla 64,5 g de o-diclorobenceno y al cabo de 40 minutos más, siempre agitando, se inicia el calentamiento, mientras se destilan por una
15. columna las porciones volátiles y se añade a la suspensión, para mantener la agitabilidad, más o-diclorobenceno, en porciones. En el curso de tres horas se llega a una temperatura interna de 145° y la adición de o-diclorobenceno alcanza un total de 710,0 g. Se prosigue agitando la suspensión de pigmento durante una hora todavía,
20. a 145-147°, y luego se la filtra en caliente, se lava con o-diclorobenceno, con la fracción precursora del destilado (hasta 96° de temperatura de destilación) y por último con agua y se seca a 80°. Se obtienen 57,10 g
25. de un pigmento rojo brillante, que se puede emplear para colores de impresión o estampación, plásticos o barnices.



La cantidad principal de destilado puede utilizarse convenientemente para la preparación siguiente completándola con ácido acético glacial.

5. Para que el contenido de agua no aumente demasiado en las preparaciones siguientes, en lugar de solución de nitrito sódico puede emplearse también nitrito sódico sólido, en forma de polvo, o reemplazarse el ácido clorhídrico acuoso por una cantidad equivalente de gas clorhídrico.

10. Ejemplo 4

15. Agitando, se deslíen en 475,0 g de metanol 31,6 g de 2',4'-dicloroanilida de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico, en forma de polvo, se añaden luego todavía 2,5 g de aceite de rojo turquí y 45,8 cc de ácido clorhídrico fumante (11-8-n) y se agita la suspensión a 25° durante una noche. Luego se enfría hasta 2° y se introducen 7,3 g de nitrito sódico pulverulento.

20. Aparte se disuelven 22,8 g de metilato sódico en 135 g de metanol, y se añaden todavía 29,7 g de 2',4'-dimetilanilida de ácido 2-hidroxi-naftalin-3-carboxílico, luego 2,5 g de un producto de adición de 18 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol cetílico, disueltos en 8,0 g de metanol, y por último 103 g de o-diclorobenceno. A los 20 minutos de la adición del
25. nitrito, la solución así resultante del componente de



- copulación se hace afluir en 5 minutos a la suspensión diazoica y se agita durante una hora la suspensión de pigmento originada, a 30-32°. Se empieza luego el calentamiento con refrigerador descendente y, con agitación continua, se calienta la mezcla por último a 145°, mientras se hacen afluir otros 645 g de o-diclorobenceno y se recogen como destilado primeramente 600 cc y luego 230 cc. Al cabo de una hora de calentamiento a 145-147°, se separa el pigmento por filtración en caliente, se le lava con o-diclorobenceno, luego con 230 cc del destilado de ebullición alta, luego todavía con un poco de metanol y por último con agua. Después de sacar a 65°, se obtienen 52,1 g de un pigmento rojo.

- Los 600 cc de destilado de punto de ebullición bajo pueden utilizarse directamente para una diazoación ulterior.

Ejemplo 5

- A una suspensión fina de 35,0 g de 2',4',5'-tricloroanilida de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico y 32,5 g de 1'-naftilamida de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico en 970 g de o-diclorobenceno se añaden todavía 60,0 g de ácido acético glacial y se agita la mezcla a 15° durante 2 horas.

- Aparte de instilar, en 20 minutos y agitando, 14,4 cc de ácido clorhídrico 10-n en una mezcla, ca-



- lentada a 15°, de 24,8 g de solución de nitrito sódico al 33,3 %, 24,0 g de agua, 9,8 g de n-butanol y 61,5 g de o-diclorobenceno. Después de 10 minutos más de agitación, se separa en un embudo separador la capa orgánica,
5. que contiene el nitrito de n-butilo formado. Esta capa se hace afluir en el curso de 15 minutos a la suspensión de los componentes del pigmento, con lo cual se inicia la formación de éste. Se calienta en una hora hasta 30°, en otra hora hasta 80° y en una hora más hasta 140°,
10. mientras se destilan las porciones volátiles. Por último se separa el pigmento por filtración en caliente, se le lava con o-diclorobenceno y se le seca a 80°. El rendimiento es de 60,5 g. El pigmento muestra buena solidez a la migración en cloruro de polivinilo blando, y muy buena solidez al sobrelaqueado en los barnices.
- 15.

La torta de prensa húmeda de o-diclorobenceno se puede emplear también sin secado, directamente o con adición de otros disolventes orgánicos, para la pigmentación de cloruro de polivinilo, poliuretano y barnices.

20. ccs.

Ejemplo 6

- En un matraz de 5 tubuladuras se disuelven 7,52 g de ácido 2-hidroxi-naftolín-3-carboxílico en 340 g de clorobenceno, agitando y con calentamiento, se añaden a 30° todavía 6,48 g de 2,5-dicloroanilida, se enfría
- 25.



- hasta 18° y se introduce debajo de la superficie, en 15 minutos, nitrito de metilo gaseoso, que se desarrolla a 20° en un pequeño matraz anexo por instilación de 4,90 g de ácido sulfúrico al 50 % en una mezcla agitada de 10,60 g de solución acuosa de nitrito sódico al 33,3 % y 1,70 g de metanol. Los últimos vestigios de nitrito de metilo se arrastran al recipiente de reacción por insuflación de aire.

- La suspensión de colorante originada se
10. calienta en una hora hasta 30° y en una hora más hasta 60° y, después del enfriamiento hasta unos 40°. Se destilan en vacío de 22 mm de Hg 20 cc de líquido. Se enfría entonces el contenido del matraz hasta 30°, a la presión atmosférica, y se instilan en el curso de 10
15. minutos 7,15 g de cloruro de tionilo. Aplicando el refrigerador de reflujo, provisto de tubo de cloruro cálcico, se calienta la mezcla despacio hasta 80°, se la agita a temperatura de 80 a 85° hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno y por último se la
20. calienta hasta ebullición, con lo que se destilan 56 cc de líquido. A continuación se agrega en 5 minutos una solución caliente de 2,16 g de 1,4-diaminobenceno en 110 g de clorobenceno seco, se añaden todavía 65 g de clorobenceno y se agita la mezcla con ligera ebullición en el
25. refrigerador de reflujo, provisto de tubo de cloruro



cálcico, hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de hidrógeno.

5. Por último se separa el pigmento por filtración en caliente, se le lava con clorobenceno caliente hasta que el filtrado resulta casi incoloro y se le seca a 60°. Se obtiene un pigmento rojo que tiene, en los barnices al fuego, muy buena solidez a la luz y al sobreelucidado.

Ejemplo 7

10. Se disuelven 2,70 g de metilato sódico y 4,48 g de 1,4-bis-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benceno en 16,0 g de metanol a 30°, se añaden agitando 160,0 g de o-diclorobenceno, se calienta brevemente hasta 45°, se enfría hasta 20°, se añaden 3,24 g de 2,5-dicloroanilina y se enfría la mezcla hasta 5°.

15. Se introduce entonces debajo de la superficie, por un tubo de admisión, en 20 minutos y agitando, nitrito de etilo gaseoso, que se desarrolla a 25°, en un pequeño matraz anexo, por instilación de 5,30 g de ácido sulfúrico al 50 % en una mezcla agitada de 9,12 g de solución acuosa de nitrito sódico al 33,3 % y 2,30 g de etanol.

20. Por último se insufla todavía un poco de aire para arrastrar al recipiente de la reacción los restos de nitrito de etilo.
- 25.



- metanol. Mediante insuflación de aire en el matraz se arrastran a la suspensión de colorante originada los últimos vestigios de nitrito de metilo y a continuación se calienta esta suspensión por una hora a 30° y por una hora más a 40°. A esta temperatura, con matraz cerrado, se prosigue agitando la suspensión durante 15 horas.
5. Luego se destilan en vacío 60 cc de líquido y se agregan otros 80 g de o-diclorobenceno a la suspensión de colorante. Se calienta ésta a 125° a la presión atmosférica, se
10. la trata en el curso de 30 minutos con una mezcla de 9,53 g de cloruro de tionilo y 133 g de o-diclorobenceno y se la calienta por 30 minutos a 150°, después de lo cual se destilan bajo presión reducida 100 cc de líquido. A la presión atmosférica, se añaden todavía 80 g de o-diclorobenceno a la mezcla reaccional y por último se le agrega rápidamente, a 140°, una solución caliente de 7,13 g de 2,4-dicloroanilina en 133 g de o-diclorobenceno. Se
15. calienta la suspensión de pigmento resultante por 2 horas todavía, a 160-163°, y finalmente se filtra a 100° y se
20. lava con o-diclorobenceno y metanol. Después de secar y pulverizar, se obtiene un pigmento listo para el uso, que puede emplearse, por ejemplo, en barnices, plásticos o colores para imprimir o estampar.

Ejemplo 9

25. En un matraz de cinco tubuladuras se disuel-



- ven con agitación 7,52 g de ácido 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico y a continuación 6,48 g de 2,5-dicloroanilina en 440 g de clorobenceno destilado, a 105°. Después de dejar enfriar hasta 20°, se introduce bajo la superficie de la
5. mezcla, en 40 minutos, nitrito de metilo gaseoso. Este gas se desarrolla en un pequeño matraz anexo, por instilación de 4,90 g de ácido sulfúrico al 50 % en una mezcla de 10,70 g de metanol. Por insuflación de aire en el matraz se arrastran los últimos restos de nitrito de metilo a la suspensión de colorante originada, se calienta ésta durante 30 minutos a 30° y durante 30 minutos más a 60° y luego se destilan en vacío 50 cc de líquido de la mezcla reaccional. Con presión atmosférica y a 120° se instilan en el curso de 30 minutos en la suspensión de colorante
 15. 7,15 g de cloruro de tionilo, mezclados con 55 g de clorobenceno, y a continuación se la calienta en ebullición por 30 minutos y se destilan en el refrigerador descendente 200 cc de líquido. Luego se añaden en ebullición, durante tres minutos y en porciones, 2,05 g de 1,4-
 20. diaminobenceno, disueltos en 110 g de clorobenceno caliente, y la suspensión de pigmento resultante se calienta en ebullición durante una hora todavía en el refrigerador de reflujo. Después de dejarla enfriar hasta 100°, se separa por filtración el pigmento, se le lava con clorobenceno y luego con metanol, se le seca y le pulveriza.
 25. Queda así listo para el uso en la pigmentación de material orgánico de peso molecular elevado.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 8029/68 del 30 de Mayo de 1968.

5. 1. Procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos desmetalizados, a base de compuestos diazoicos y componentes azoicos que carecen de grupos de ácido sulfónico, por diazoación y copulación en disolventes orgánicos y en mezcla reaccional concentrada, eventualmente con tratamiento térmico, en disolventes de ebullición elevada,
10. de los pigmentos azoicos obtenidos, caracterizado por efectuarse la diazoación sin aislamiento del compuesto diazoico y la copulación en fase heterogénea, para lo cual el componente diazoico y/o el componente de copulación se
15. hallan suspendidos en disolventes orgánicos que contienen a lo sumo 10% de agua.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por prepararse pigmentos azoicos con dos grupos -CO-NH- a lo menos en la molécula y con peso
20. molecular de 500 a lo menos.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,



caracterizado por prepararse pigmentos azoicos de la serie acilacético-arilamídica y de la serie 2-hidroxinaftalin-3-carboxílico-arilamídica.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, que en una alternativa de realización se caracteriza por hacerse reaccionar sin aislamiento intermedio ácidos carboxílicos provistos de grupos hidroxílicos y azoicos, ^y que se obtuvieron conforme a este invento en disolventes orgánicos, con aminas o alcoholes, para formar los respectivos derivados de amida de ácido o los respectivos ésteres.
- 10.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en concepto de componente de copulación, un ácido o-hidroxicarboxílico copulante en posición orto respecto al grupo hidroxílico.
- 15.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, para la preparación de una pasta de pigmento azoico, caracterizado por no exonerarse del disolvente orgánico el pigmento azoico resultante o exonerarsele sólo parcialmente.
- 20.

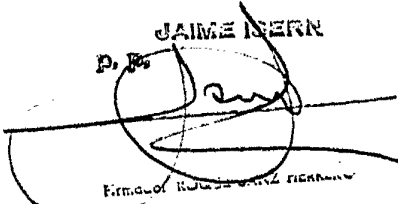
7. Procedimiento para la preparación de pigmentos azoicos desmetalizados.



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

Madrid, a 29 de Mayo de 1969.

p.a.

JAIMESERN
P. E.

Firma de Jaime Sern