

PATENTE DE INVENCION

Le A 13 875-Sp.



405292

Int. Cl.²: C 09 B

F. e. 10-5-75

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES POLIAZOICOS

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar colorantes poliazoicos insolubles en agua de fórmula



5. en la que K significa restos iguales o diferentes de un componente de copulación, X significa un resto alifático,



5. libre de grupos hidroxilo, en caso dado interrumpido por heteroátomos, o un resto aromático-carbocíclico, aromático-heterocíclico o aralifático, D significa un resto aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico, y m representa los números 2 ó 3.

10. Restos K adecuados son, por ejemplo, los restos de componentes de copulación de la serie benceno, naftaleno, acilacetoamida, pirazolona, aminopirazol, piridina, quinolina y pirimidina. Restos K preferentes son los restos, sustituidos una a tres veces en el correspondiente resto acilo, de 2-hidroxinaftalen-3-carboxil-arilamida, acetoacetoarilamida, 1-aril-5-pirazolona o 1-alquil-5-pirazolona, siendo sustituyentes, especialmente preferentes en el resto arilo, preferentemente el resto fenilo, los grupos alquilo, alcoxi, alquilsulfamilo y alquilsulfonilo, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono, alquilcarbonilamino y alcoxicarbonilamino, en cada caso con 2 a 5 átomos de carbono, átomos de halógeno, tales como fluor, cloro y bromo, grupos fenoxi, fenilsulfonilo y fenilsulfamilo, grupos fenilcarbonilamino, en caso dado sustituidos por halógeno, C₁ a C₂-alquilo y C₁ a C₂-alcoxi, grupos ciano, nitro, carbamilo, fenilcarbamilo y trifluorometilo.

20. Como restos K entran en consideración los miembros de puente descritos en la patente US 3.467.643.

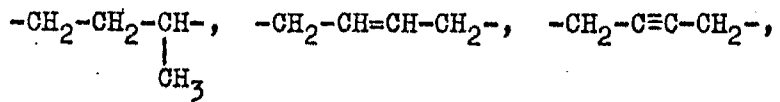
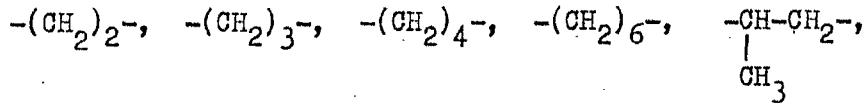
25. Restos K libres de grupos hidroxilo, adecuados, son, por ejemplo, los restos alifáticos de cadena recta o ramificados, saturados o insaturados, 2- ó 3-valentes, con 2 ó bien 3 a 18 átomos de carbono, que pueden estar interrumpidos preferentemente por -O-, -S-, -NH-, =N-alquilo ó -N<, así como los restos de cicloalquileno con 5 a 7 átomos de

30.

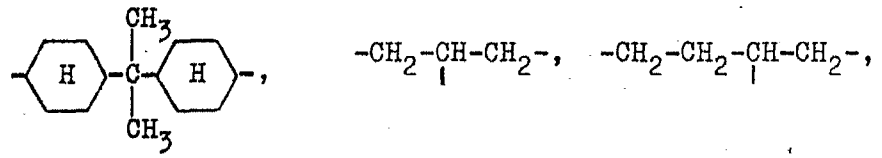
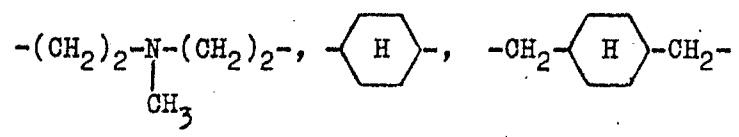
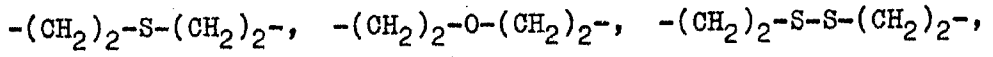
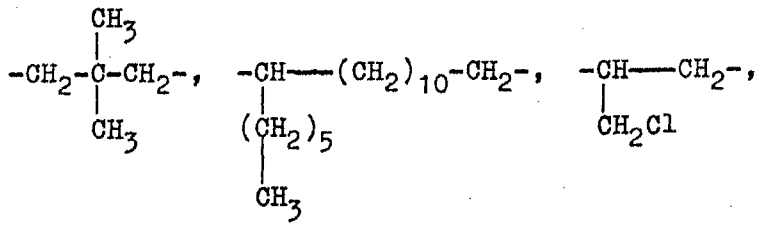
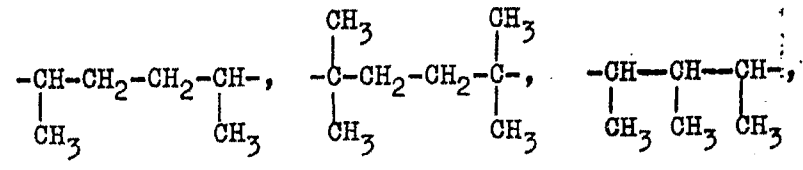


carbono.

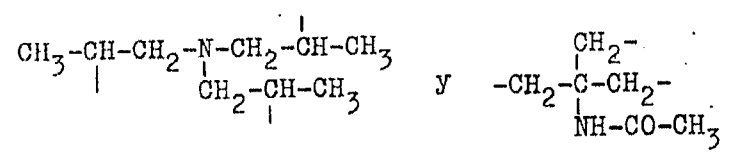
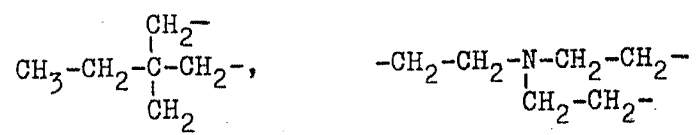
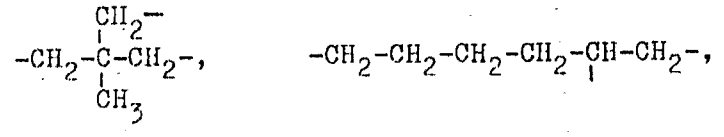
Como ejemplos pueden ser mencionados:



5.



10.

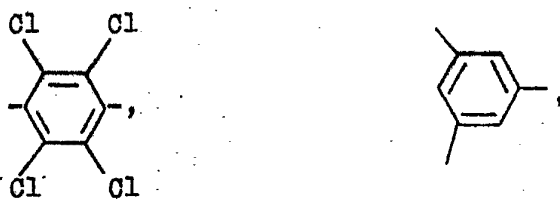
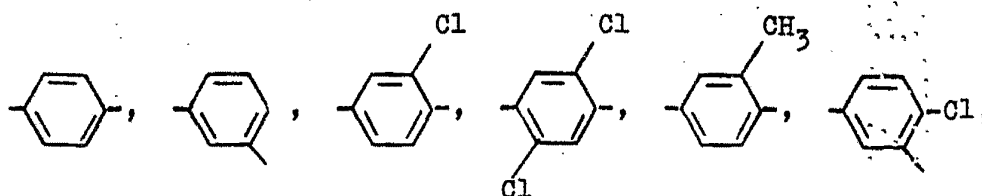




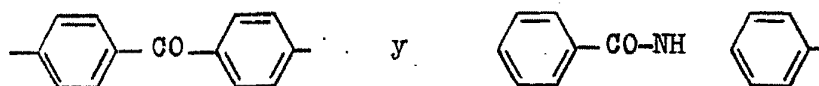
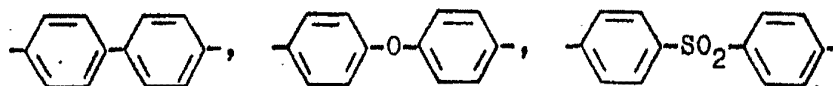
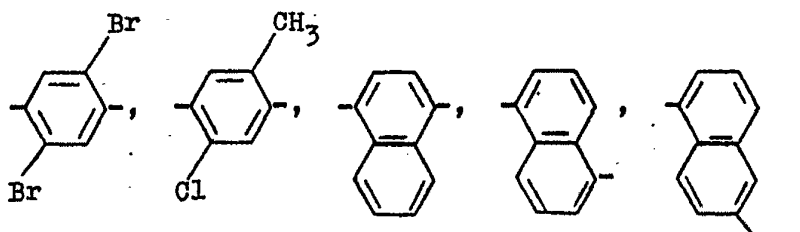
Restos X aromático-carbocíclicos adecuados son, preferentemente, los restos fenileno, difenileno y naftileno, que como sustituyentes pueden llevar átomos de halógeno, tales como cloro y bromo, los grupos alquilo y alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono, ciano, nitro, trifluorometilo y otros sustituyentes usuales en la química de los colorantes.

5.

Como ejemplos sean mencionados



10.

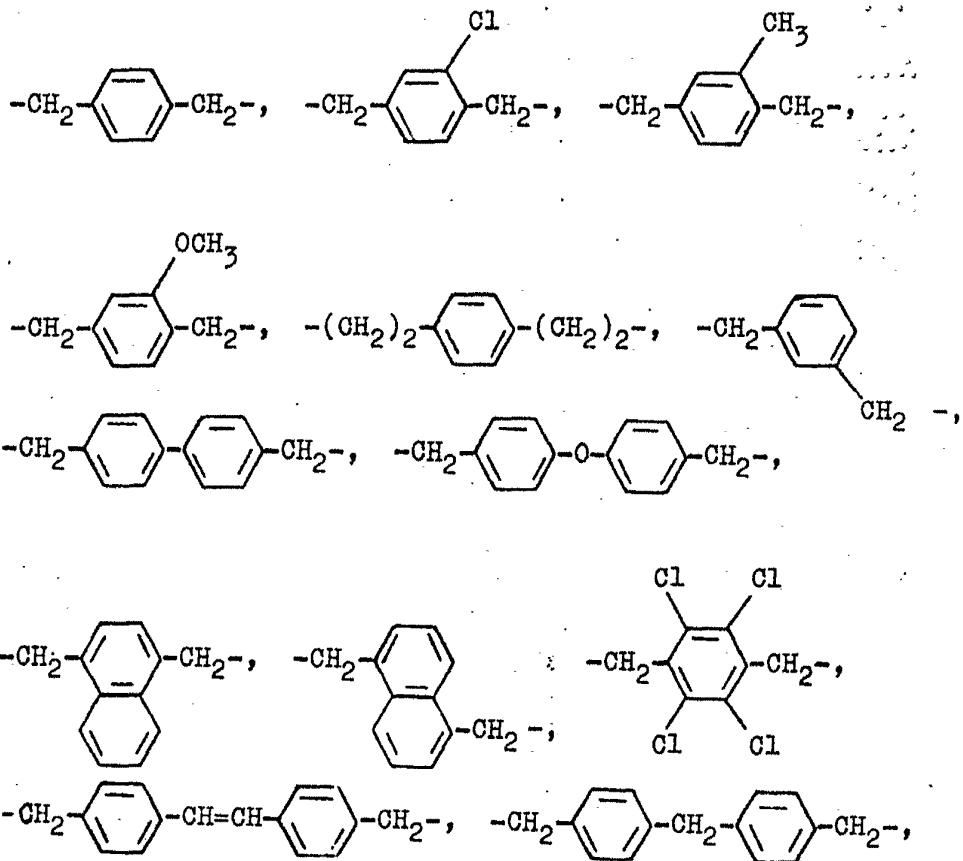




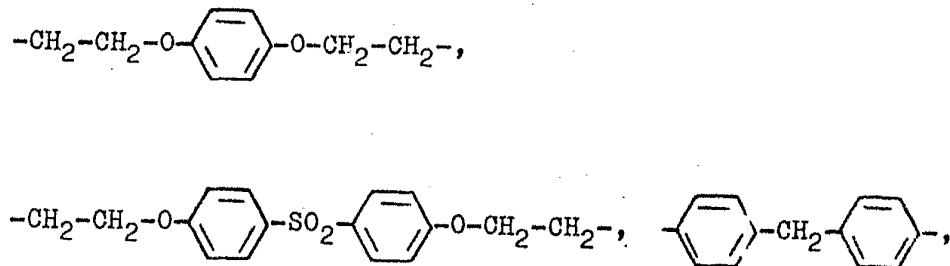
Restos X aralifáticos adecuados son, preferentemonte, los restos de alquilenfenilenaalquileno o fenilenaalquilenfenileno con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquileno.

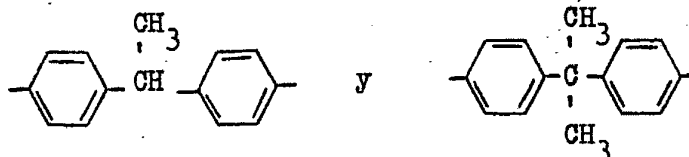
Como ejemplos sean mencionados:

5.

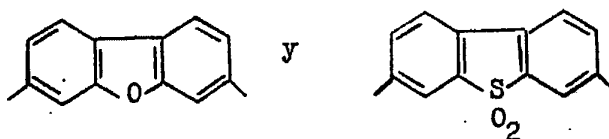


10.





Restos X heterocíclicos adecuados son, por ejemplo:

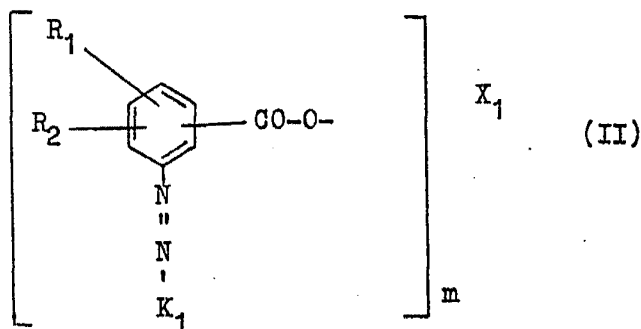


Restos D aromático-carbocíclicos adecuados son los

5. restos fenileno, naftileno y antracenileno, que en caso dado pueden estar sustituidos por halógeno, tal como fluor, cloro y bromo, grupos alquilo, alcoxi y alquilsulfamilo, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono, grupos alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, alcoxicarbonilo y alquilcarbonilamino, en cada caso con 2 a 5 átomos de carbono, grupos fenoxi, sulfamilo, fenilsulfamilo, carbamilo, fenilcarbamilo, fenilcarbonilamino, CN-, CF₃- y NO₂.

Dentro del margen de fórmula (I) se han de considerar como preferentes aquellos compuestos que corresponden a

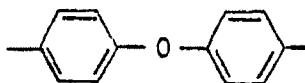
15. la fórmula



en la que X₁ significa un resto alifático, libre de grupos hidroxilo, di- o trivalente, en caso dado interrumpido por -O-, -S- ó -N < con 2 ó bien 3 a 18 átomos de carbono, un



resto fenileno, naftileno o difenileno, en caso dado sustituido por cloro o metilo, o el resto



K_1 significa el resto de un componente de copulación de la serie 2-hidroxinaftalen-3-carboxil-arilamida, acetoacetoaril-

5.

amida ó 1-aril-5-pirazolona, R_1 y R_2 significan hidrógeno o grupos alquilo, alcoxi o alquilsulfamilo, en cada caso con

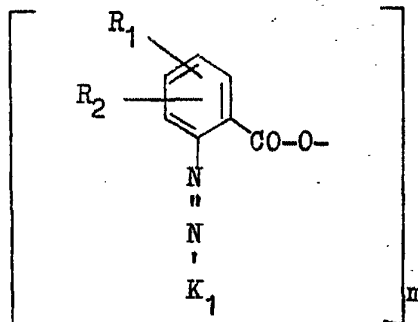
1 a 4 átomos de carbono, grupos alquilcarbonilamino, alcoxi-carbonilo o alquilcarbamilo, en cada caso con 2 a 5 átomos de

10.

carbono, átomos de halógeno, grupos nitro, fenoxi, ciano, trifluormetilo, fenilcarbonilamino, carbamilo, fenilcarbamilo y fenilsulfamilo, pudiendo los restos R_1 y R_2 ser también los miembros restantes de un resto bencénico anillado y m representa los números 2 ó 3.

15.

Bajo los compuestos de fórmula (II) se han de destacar como especialmente adecuados aquellos de fórmula



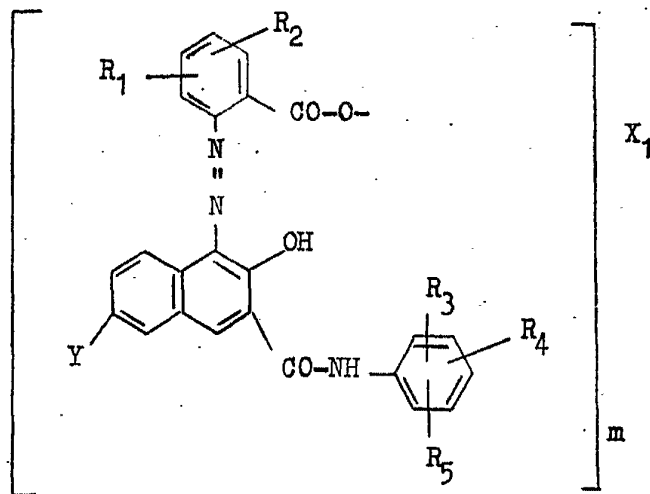
X_1

(III)

en la que X_1 , K_1 , R_1 , R_2 y m tienen el significado indicado en la fórmula (II), dentro del margen de la fórmula III, a

20.

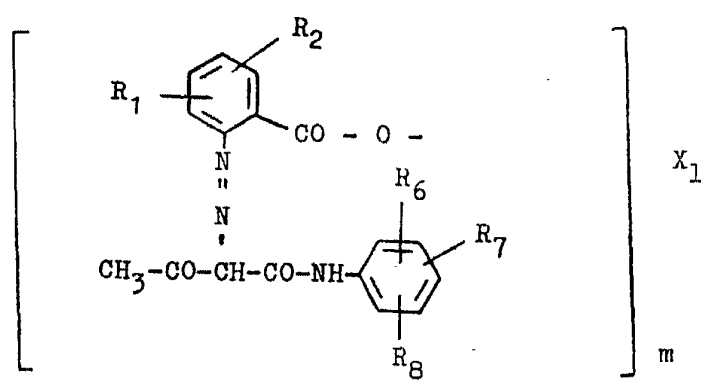
su vez, tienen preferencia aquellos colorantes que corresponden a la fórmula



X₁

(IIIa)

- en la que X₁, R₁, R₂ y m tienen el significado indicado en la fórmula (III), R₃ y R₄ significan hidrógeno, un resto alquilo o alcoxi, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, especialmente cloro o bromo, un resto alquilcarbonilamino o alcoxicarbonilo, en cada caso con 2 a 5 átomos de carbono, un resto fenoxi, nitro, ciano, trifluorometilo, carbamilo, así como un resto fenilcarbonilamino, feniloxamido o fenilcarbamilo, en caso dado sustituido por cloro, bromo, restos C₁- a C₂-alquilo, C₁ a C₂-alcoxi, pudiendo R₃ y R₄ formar también los miembros restantes de un anillo anillado, preferentemente de un anillo bencénico, R₅ significa hidrógeno, cloro, bromo o un resto alquilo o bien alcoxi, en cada caso con 1 ó 2 átomos de carbono e Y significa hidrógeno, cloro, bromo, un resto alcoxi con 1 a 2 átomos de carbono, un grupo ciano o nitro, o de fórmula
- 5.
- 10.
- 15.

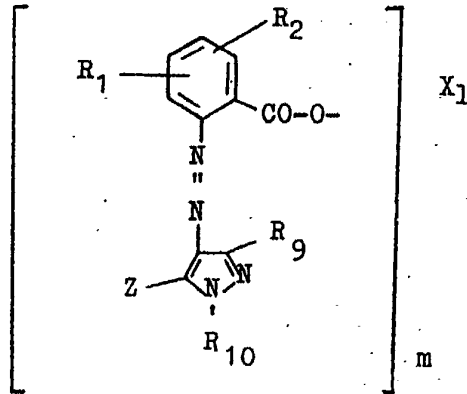


X₁

(IIIb)



en la que R_1 , R_2 , X_1 y m tienen el significado arriba mencionado y R_6 , R_7 y R_8 tienen el mismo significado que los restos R_3 , R_4 y R_5 , o de fórmula



(IIIc)

- 5. en la que R_1 , R_2 , X_1 y m tienen el significado indicado en la fórmula (II), Z significa un grupo hidroxilo o amino, R_9 significa un resto alquilo, alcóxicarbonilo o alquilcarbamilo, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono, un resto carbamilo, fenilcarbamilo o ciano y R_{10} significa hidrógeno o un resto fenilo, que, en caso dado, puede estar sustituido por restos alquilo o alcoxi, en cada caso con 1 a 4 átomos de carbono, átomos de halógeno, especialmente cloro o bromo, restos alquilcarbonilamino o alcóxicarbonilo, en cada caso con 2 a 5 átomos de carbono, grupos fenoxi, nitro, sulfamilo o fenilcarbonilamino, o bien un resto C_1 a C_6 -alquilo que puede estar sustituido por cloro, bromo, grupos hidroxilo, ciano, así como grupos alquilcarbonilo, alquilcarbonilamino y alcóxicarbonilo con 2 a 5 átomos de carbono.

Los nuevos colorantes de fórmula (I) se obtienen si

- 20. a) aproximadamente 1 mol de una amina de fórmula



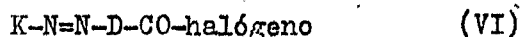
que ha sido diazotada m veces, se combina con m moles de un compuesto de copulación de fórmula



- 10
405292



ó b) m moles de un haluro de ácido colorante-carboxílico de fórmula



se condensa con aproximadamente 1 mol. de un compuesto hidroxilado de fórmula

5.



En las fórmulas (IV) a (VII) tienen D, X, K y m, siempre que sean componentes de la fórmula en cuestión, el significado indicado en la fórmula (I), halógeno significa en la fórmula (VI) preferentemente cloro o bromo.

10.

Compuestos dihidroxilados y trihidroxilados (VII) adecuados son, por ejemplo: etandiol-(1,2), propandiol-(1,3), butandiol-(1,4), hexandiol-(1,6), propandiol-(1,2), butandiol-(1,3), buten-(2)-diol-(1,4), butin-(2)-diol-(1,4), hexandiol-(2,5), 2,5-dimetilhexandiol-(2,5), 3-metilpentandiol-(2,4),

15.

2,2-dimetilpropandiol-(1,3) octadecandiol-(1,12), 1-cloroproandiol-(1,2), sulfuro 2,2'-dihidroxi dietílico, 2,2'-dihidroxi dietil-éter, trietilenglicol, disulfuro 2,2'-dihidroxi dietílico, N-metil-dietanolamina, ciclohexandiol-(1,4),

20.

1,4-bis-hidroxi metilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-diciclohexil-dimetilmetano, bis-hidroxi metilbencenos, 4,4'-bis-hidroxi metilbifenilos ó 4,4'-bis-hidroxi metil-difenil-éteres, que

pueden estar en caso dado sustituidos por halógeno, tal como cloro o bromo, grupos nitro, alcoxi inferior o alquilo 1,4 y

25.

1,5-bis-hidroxi metilnaftaleno, 1,4-bis-hidroxi metil-2,3,5,6-tetraclorobenceno, 4,4'-bis-hidroxi metil estilbeno, 1,4-bis-(2'-hidroxi etoxi)-benceno, 4,4'-bis-(2'-hidroxi etoxi)-difenil-sulfona, 1,3- ó 1,4-dihidroxi bencenos, 4,4'-dihidroxi bifenilos ó bis-4-hidroxi fenilmetanos, que pueden estar en



caso dado sustituidos por halógeno, tal como cloro o bromo, restos nitro, acilamino, alcoxi, alquilo, nitrilo o trifluorometilo, por ejemplo, 1,3- y 1,4-dihidroxibenceno, 4-cloro-1,4-dihidroxibenceno, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-dihidroxibenceno, 2,5-dibromo-1,4-dihidroxibenceno, 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxi-difenilmetilmetano, 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxi-fenil)-propano, dihidroxinaftalenos, por ejemplo 1,4-, 1,5- y 1,6-dihidroxinaftaleno, y también propantriol-(1,2,3), butantriol-(1,2,4), 1,1,1-trishidroximetiletano, hexantriol-(1,2,6), 1,1,1-tris-hidroximetilpropano, tris-(2-hidroxi-etil)-amina, tris-(2-hidroxi-propil)-amina, N-acetil-2-amino-2-hidroximetil-propan-diol-(1,3) y 1,3,5-trihidroxibenceno.

5.

10.

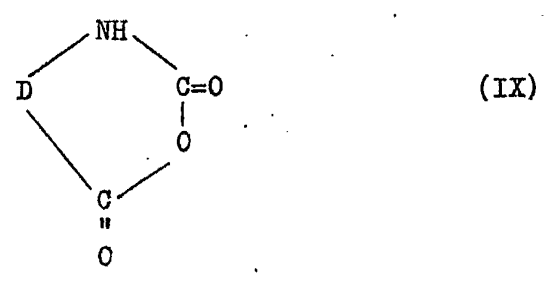
15.

20.

Las diaminas y triaminas de fórmula (IV) son en parte conocidas. Estas se obtienen según procedimientos conocidos, por ejemplo, bien por reacción de 2 ó bien 3 moles de un haluro de ácido nitrocarboxílico adecuado, preferentemente el cloruro, de fórmula



en la que D tiene el significado arriba indicado, con 1 mol de compuesto dihidroxi o trihidroxi y ulterior reducción catalítica de los grupos nitro, o bien por reacción básicamente catalizada de compuestos de fórmula



405292



con compuestos di- o trihidroxi de fórmula (VII), tal y como se ha descrito por ejemplo, en J. Org. Chem.; 24, 1214 (1959). Los compuestos de fórmula (IX) se obtienen ventajosamente por fosgenación de ácidos o-aminocarboxílicos adecuados. Véase

5. por ejemplo, Houben-Weyl, "Methoden der org. Chemie", tomo VIII, pág. 112 y "Organic Syntheses Col. Vol. III, pág. 488.

En algunos casos se logra también la esterización acidamente catalizada o bien re-esterización de los ácidos aminocarboxílicos correspondientes con compuestos di-, ó bien trihidroxi (VII) alifáticos en una proporción molar de 2:1 ó bien 3:1.

10.

Haluros de ácido nitrocarboxílico (VIII) adecuados

son, por ejemplo: el cloruro de ácido 2-nitrobenzónico, cloruro de ácido 2-nitro-4-clorobenzónico, cloruro de ácido 2,4-dinitrobenzónico, cloruro de ácido 2-nitro-5-metilbenzónico, clo-

15.

roruro de ácido 2-nitro-4-trifluormetilbenzónico, cloruro de ácido 2-nitro-4-metoxibenzónico, cloruro de ácido 2-nitro-4-etoxicarbonilbenzónico, cloruro de ácido 2-nitro-4-carbamilbenzónico, cloruro de ácido 2-nitro-5-acetilaminobenzónico, cloruro de ácido 2-nitro-benzoilaminobenzónico, cloruro de

20.

ácido 2-nitro-4-sulfamil-benzónico, cloruro de ácido 1-nitro-antraquinon-2-carboxílico, cloruro de ácido 3-nitrobenzónico, cloruro de ácido 3-nitro-4-clorobenzónico, cloruro de ácido 3-nitro-4-metilbenzónico, cloruro de ácido 3-nitro-4,6-dimetilbenzónico, cloruro de ácido 3-nitro-6-clorobenzónico, cloruro

25.

de ácido 3-nitro-4,6-diclorobenzónico, cloruro de ácido 3-nitro-4-metoxibenzónico, cloruro de ácido 3,5-dinitrobenzónico, cloruro de ácido 3-nitro-4-etoxibenzónico, cloruro de ácido 3-nitro-4-fenoxibenzónico, cloruro de ácido 3-nitro-4-(4'-clorofenoxi)-benzónico, cloruro de ácido 3-nitro-4-etoxicarbonil-

30.

benzónico, cloruro de ácido 3-nitro-4-metoxi-6-clorobenzónico,



cloruro de ácido 3-nitro-5-fenilcarbonilaminobenzóico, cloruro de ácido 4-nitrobenzóico, cloruro de ácido 3,4-dinitrobenzóico, cloruro de ácido 3-metil-4-nitrobenzóico y cloruro de ácido 2-nitronaftaleno-6-carboxílico.

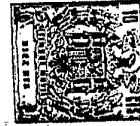
5. Acidos o-aminocarboxílicos adecuados, que se pueden fosgenizar a compuestos (IX) son, por ejemplo: ácido 2-aminobenzóico, ácido 4-cloro-2-aminobenzóico, ácido 5-cloro-2-aminobenzóico, ácido 6-cloro-2-aminobenzóico, ácido 3,5-dicloro-2-aminobenzóico, ácido 4,6-dicloro-2-aminobenzóico, ácido 5-bromo-2-aminobenzóico, ácido 3,5-dibromo-2-aminobenzóico, ácido 4-nitro-2-aminobenzóico, ácido 5-nitro-2-aminobenzóico, ácido 4-metil-2-aminobenzóico, ácido 5-metil-2-aminobenzóico, ácido 6-metil-2-aminobenzóico, ácido 4-trifluorometil-2-aminobenzóico, ácido 4-metoxi-2-aminobenzóico, ácido 4-metoxycarbonil-2-aminobenzóico, ácido 4-etoxycarbonil-2-aminobenzóico, ácido 4-carbamil-2-aminobenzóico, ácido 4-(4'-clorofenilcarbamil)-2-aminobenzóico, ácido 4-acetilamino-2-aminobenzóico, ácido 4-propionilamino-2-aminobenzóico, ácido 4-benzoilamino-2-aminobenzóico, ácido 4-(2',5'-diclorobenzoilamino)-2-aminobenzóico, ácido 5-acetilamino-2-aminobenzóico, ácido 5-benzoilamino-2-aminobenzóico, ácido 4-sulfamil-2-aminobenzóico, ácido 4-fenilsulfamil-2-aminobenzóico, ácido 2-aminonaftaleno-3-carboxílico y ácido 1-aminoantraquinona-2-carboxílico.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Como componentes de copulación especialmente adecuados entran en consideración:
- α) De la serie de las 2,3-hidroxi-naftalen-carboxilarilamidas: 2-hidroxi-3-nafto-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-metil)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-di-
- 30.



- metoxi)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-metoxi)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(3'-nitro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-cloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(3'-trifluormetil)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-fluoro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-cloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',4'-dimetil)-anilida,
5. 2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-5'-cloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',4'-dimetoxi-5'-cloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-metoxi)-anilida,
10. 2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi-5'-cloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-metoxi-2'-cloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-3'-cloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(naftil-(1'))-amida, 2-hidroxi-3-nafto-(naftil-(2'))-amida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-etoxi)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida,
15. 2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi-5'-metil)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dicloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino-2',5'-dicloro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi-4'-metil)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',4'-dietoxi)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-nitro)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-propionilamino)-anilida,
20. 2-hidroxi-3-nafto-(4'-butirilamino)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-cloroacetilamino)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(4'-carbometoxilamino)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-cloro-4'-acetilamino)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetil-4'-acetilamino)-anilida,
25. 2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetil-4'-bencenosulfonilamino)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-acetilamino)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2'-cloro-5'-metil-4'-acetilamino)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dicloro-4'-benzoilamino)-anilida, 2-hidroxi-3-nafto-
30. [2',5'-dicloro-4'-(4"-clorobenzoilamino)]-anilida, 2-hidroxi-



- 3-nafto- $\sqrt{2}$ '-5'-dicloro-4'-(4"-metilbenzoilamino) $\sqrt{7}$ -anilida,
 2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetil-4'-benzoilamino)-anilida, 2-
 hidroxi-3-nafto- $\sqrt{2}$ '-5'-dimetil-4'-(4"-clorobenzoilamino) $\sqrt{7}$ -anilida,
 2-hidroxi-3-nafto- $\sqrt{2}$ '-metoxi-5'-cloro-4'-(4"-metilbenzoilamino) $\sqrt{7}$ -anilida, 2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dicloro-4'-fenilureido)-anilida, 3-(2',3'-hidroxinaftoilamino)-4-clorobenzo-2",5"-dicloroanilida, 6-(2',3'-hidroxinaftoilamino)-2,4-dioxotetrahidroquinazolina, 5-(2',3'-hidroxinaftoilamino)-benzimidazolona-(2), 2-hidroxi-3-nafto-(2'-fenoxi-5'-cloro)-anilida, N- $\sqrt{4}$ -(2',3'-hidroxinaftoilamino)-fenil $\sqrt{7}$ -ftalimida y 2-hidroxi-3-nafto-(4'-feniloxamido)-anilida.
- (β) De la serie de las acetoacetoarilamidas: acetoaceto-anilida, acetoaceto-2-cloro-anilida, acetoaceto-2,4-dimetil-anilida, acetoaceto-2-metil-anilida, acetoaceto-2,5-dimetoxi-4-cloro-anilida, acetoaceto-2-metoxi-anilida, acetoaceto-naftil-(1)-amida, acetoaceto-2-metil-3-cloro-anilida, acetoaceto-2-metil-4-cloro-anilida, acetoaceto-2,4-dicloro-anilida, acetoaceto-2-nitro-4-cloro-anilida, acetoaceto-2-nitro-4-metil-anilida, acetoaceto-2-nitro-4-metoxi-anilida, acetoaceto-4-etoxi-anilida, acetoaceto-4-acetilamino-anilida, acetoaceto-4-benzoilamino-anilida, acetoaceto-2-metoxi-4-metil-anilida, acetoaceto-4-metil-anilida, acetoaceto-2-cloro-4-nitro-anilida, acetoaceto-2,4-dinitro-anilida, acetoaceto-2,5-dicloro-anilida, acetoaceto-2-metil-5-nitroanilida, acetoaceto-2,4-dimetoxi-5-cloroanilida, 2-acetoacetilamino-6-metoxi-benzotiazoles, acetoaceto-2-metoxi-4-cloro-5-metil-anilida, acetoaceto-2-fenoxi-5-cloro-anilida, acetoaceto-2,5-dicloro-4-acetilamino-anilida, acetoaceto-2-cloro-4-acetilamino-anilida, acetoaceto-2,5-dicloro-4-benzoilamino-anilida y acetoaceto-2,5-dimetoxi-4-(4'-clorobenzoilamino)-anilida.



405292

8) De la serie de las 1-fenil-5-pirazolonas: 1-(3'-sulfamoyl-fenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-sulfamoyl-fenil)-3-

metil-5-pirazolona, 1-(3'-benzoylamino-fenil)-3-metil-5-pirazo-

zolona, 1-(4'-benzoylamino-fenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-

5. (4"-cloro-benzoyl-amino)-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-

5-pirazolon-3-carboxil-amida, 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxil-

N-etil-amida, 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxil-anilida, 1-fe-

nil-5-pirazolon-3-carboxil-(4'-metil)-anilida, 1-(3'-carbamil-

fenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-carbamilfenil)-3-metil-5-

10. pirazolona, 1-(4'-fenilcarbamil-fenil)-3-metil-5-pirazolona,

1-(4'-clorofenil)-5-pirazolon-3-carboxil-amida, 1-(4'-fluoro-

fenil)-5-pirazolon-3-carboxil-anilida, 1-(2'-metilfenil)-5-

pirazolon-3-carboxil-amida, 1-(3'-nitrofenil)-5-pirazolon-3-

carboxil-anilida, 1-(2',5'-diclorofenil)-5-pirazolon-3-car-

15. boxil-anilida, 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-

metoxifenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-

pirazolona, 1-(3'-cianofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-ni-

trofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona,

1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-clorofenil)-3-

20. metil-5-pirazolona, 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazo-

lona, 1-(4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-5-pira-

zolon-3-carboxilato de etilo, 1-(3'-nitrofenil)-5-pirazolon-

3-carboxilato de etilo, 3-metil-5-pirazolona, 1-(2',5'-diclo-

rofenil)-3-ciano-5-pirazolona, 1-(3'-acetilaminofenil)-3-me-

25. til-5-pirazolona, 1-(4'-acetilaminofenil)-3-metil-5-pirazo-

na, 1-(4'-etoxicarbonil)-5-pirazolon-3-carboxil-amida, 1,3-

dimetil-5-pirazolona, 1-butil-3-metil-5-pirazolona, 1- β -ciano

etil-5-pirazolona-3-carboxil-amida, 1- β -hidroxietil-3-metil-

5-pirazolona, 1- β -etoxicarbonil-etil-5-pirazolon-3-carboxil-

30. amida, 1- β -cloro-etil-5-pirazolon-3-carboxil-anilida,

1- β -benzoilaminoetil-3-metil-5-pirazolona, 1- λ -acetil-aminopropil-3-metil-5-pirazolona y 1- λ -cianoetil-3-metil-5-pirazolona.

() Otros componentes de copulación heterocíclicos:

5. 6-metil-2,4-dihidroxipiridina, 1,6-dimetil-hidroxi-2,4-piridona, 1-etil-2-metil-2,4-hidroxipiridona, 4-metil-5-ciano-2,6-dihidroxipiridina, 4-metil-2,6-dihidroxipiridin-3-carboxilamida, 4-metil-2,6-dihidroxipiridin-5-carboxilamida, 2,6-dihidroxi-4-aminopiridin-5-carboxilamida, 1,4-dimetil-3-ciano-2,6-hidroxipiridona, 1-propil-4-metil-3-ciano-hidroxi-2,6-piridona, 1-(α -metoxi-etil)-4-metil-3-ciano-2,6-hidroxipiridona, 2,4-dihidroxiquinolina, 1-metilhidroxi-2,4-quinolona, ácido barbitúrico, ácido 2,4-diiminobarbitúrico, 1-fenil-3-metil-5-aminopirazol, 1-(3'-carbamilfenil)-3-metil-5-aminopirazol, 1-(3'-fenilcarbamil-fenil)-3-metil-5-aminopirazol, 1-(4'-acetil-aminofenil)-3-metil-5-aminopirazol, 1-(4'-benzoilaminofenil)-3-metil-5-aminopirazol y 1-(β -cianoetil)-3-metil-5-aminopirazol.
- 10.
- 15.

20. Los haluros de ácido colorante-carboxílico (VI) se pueden obtener según procedimientos conocidos por copulación de ácidos aminocarboxílicos diazotados



25. con componentes de copulación (V) y transformación de los ácidos colorante-carboxílicos en el haluro de ácido, preferentemente en el cloruro del ácido, por ejemplo según la patente alemana 921.223.

30. Acidos aminocarboxílicos (X) adecuados son, por ejemplo: ácido 3-aminobenzoico, ácido 3-amino-4-clorobenzoico, ácido 3-amino-6-clorobenzoico, ácido 3-amino-4,6-diclorobenzoico, ácido 3-amino-4-metilbenzónico, ácido 3-amino-4,6-dime-



405292

5. tilbenzoico, ácido 3-amino-5-nitrobenzónico, ácido 3-amino-6-nitrobenzónico, ácido 3-amino-4-metoxibenzoico, ácido 3-amino-4-etoxibenzoico, ácido 3-amino-4-metoxi-6-clorobenzoico, ácido 3-amino-4-fenoxibenzoico, ácido 3-amino-4-metoxicarbónilbenzoico, ácido 3-amino-5-benzoilaminobenzoico, ácido 4-aminobenzoico, ácido 3-nitro-4-aminobenzoico, ácido 2-nitro-4-aminobenzoico, ácido 3-metil-4-aminobenzoico y ácido 2-amino-naftaleno-6-carboxílico.

10. La bis- o bien tris-diazotación de las aminas (IV) se efectúa según procedimientos en general usuales, por ejemplo, en ácido clorhídrico diluido con solución acuosa de nitrito de sodio o también en ácido sulfúrico concentrado, o bien en ácido acético glacial anhidro o ácido propiónico con la cantidad calculada, o un exceso, de ácido nitrosilsulfúrico o bien nitrito de sodio, a temperaturas de 0 a 5°C.

15. La copulación de 1 mol de amina bis- o bien tris-diazotada (IV) con 2 ó bien 3 moles de un componente de copulación (V) se logra, por ejemplo, mediante combinación gradual de la solución acuosa, ácida, de sal diazoica con una solución o suspensión acuosa, orgánico-acuosa u orgánica del componente de copulación a temperaturas entre 0 y 30°C. Al mismo tiempo se ajusta el pH a un valor favorable para la copulación mediante adición de álcalis, tales como sosa, bicarbonato sódico o lejía sódica o bien sustancias de tampón, tales como sales alcalinas del ácido fosfórico, ácido fórmico o ácido acético, que también pueden estar contenidas en la solución de los componentes de copulación. En caso dado se combinan las soluciones de sal diazoica y componente de copulación en una tobera mezcladora a un valor pH controlado. La copulación se puede realizar en medio ácido, neutro o debilmente al-

20.

25.

30.



calino. Al copular con 2,3-hidroxinaftoarilidas, acetoacetarilidas y pirazolonas ha demostrado ser conveniente un pH entre 4 y 6.

5. En la preparación de colorantes de pigmento es frecuentemente ventajoso efectuar la copulación en presencia de agentes aniónicos, catiónicos o no-ionógenos, tensioactivos, por ejemplo un alquilsulfonato y/o producto de condensación de alcohol octílico y óxido de etileno y/o en presencia de un disolvente orgánico. Los agentes tensioactivos pueden estar
10. mezclados con la solución del componente de copulación. Como disolventes orgánicos, que también se pueden emplear para disolver el componente de copulación entran en consideración los compuestos total o parcialmente miscibles con agua, tales como, por ejemplo, glicol, glicolmonometiléter, butilglicol,
15. piridina, dimetilformamida ó N-metilpirrolidona, así como también disolventes insolubles en agua, por ejemplo, tolueno, 1,2-diclorobenceno o nitrobenzeno.

- Para su aislamiento se separan los colorantes por succión de la mezcla de copulación, en caso dado calentada
20. después de terminada la reacción, y se lavan con disolventes, tales como, por ejemplo, alcohol, acetona o dimetilformamida y después con agua. Ocasionalmente también ha demostrado ser favorable calentar los pigmentos, así obtenidos, en un disolvente orgánico, tal como n-butanol, piridina, dimetilformamida,
25. tolueno, clorobenceno, 1,2-diclorobenceno o nitrobenzeno, para aumentar, mediante este tratamiento ulterior, la intensidad de color, la solidez a los disolventes y la solidez a la luz. La reacción de, por ejemplo, los haluros de ácido colorante-carboxílico (VI), obtenidos según la patente alemana 921 223, con compuestos dihidroxi (VII) a los colorantes
- 30.



(I) según la presente invención se efectúa en disolventes orgánicos indiferentes, tales como clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, tolueno, xileno o nitrobenceno a temperaturas entre 50 y 150°C, preferentemente en presencia de agentes aceptores de ácido, tales como, por ejemplo, piridina o acetato de sodio.

5.

Los nuevos colorantes (I) son insolubles en agua y son adecuados como colorantes de dispersión para teñir materiales de fibras sintéticas y, ante todo, como colorantes de pigmento.

10.

Los colorantes de pigmento son, debido a su buena solidez a la luz y muy buenas solideces a los disolventes, o bien solidez a la migración, adecuados para las distintas aplicaciones de pigmentos, por ejemplo, para la obtención de composiciones muy solidamente pigmentadas, así como mezclas con otras sustancias, pinturas, colores de estampación, papel teñido y materiales macromoleculares teñidos. Bajo mezclas con otras sustancias se pueden entender, por ejemplo, aquellas con pigmentos blancos inorgánicos, tales como dióxido de titanio. La denominación pinturas significa, por ejemplo, lacas de secado físico u oxidativamente, lacas de cochuración, lacas de reacción, lacas de dos componentes, colorantes de dispersión para revestimientos resistentes a los agentes atmosféricos y pinturas de cola. Bajo colores de estampación se entienden aquellos para la estampación de papel, textiles y chapa. Las sustancias macromoleculares pueden ser de origen natural tal como caucho, obtenibles por modificación química tales como celulosa de acetilo, butirato de celulosa, o viscosa, o de origen sintético, tales como polímeros, productos de poliadición y policondensados. Sean mencionadas las masas

15.

20.

25.

30.



405292

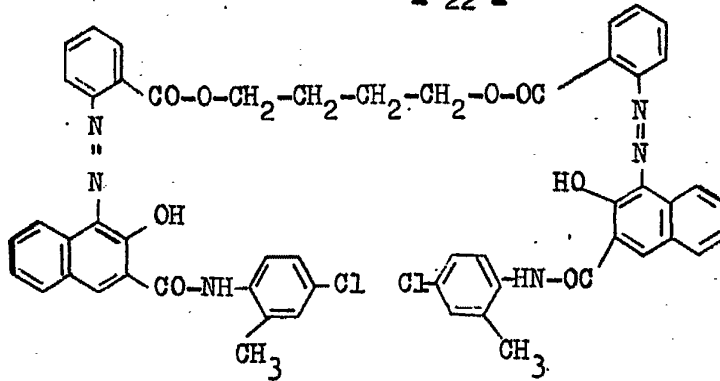
plásticas, tales como cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, propionato de polivinilo, poliésteres, tales como por ejemplo, tereftalato de polietileno, poliamidas, superpoliamidas, polímeros y copolímeros de acrilatos, metacrilatos, acrilnitrilo, acrilamida, butadieno, estireno, así como poliuretanos y policarbonatos.

EJEMPLO 1

11,9 g de 1,4-bis-(2'-aminobenzoiloxi)-butano se disuelven, en caliente, en 15 cc de ácido acético glacial y bajo agitación se introduce en una mezcla de 200 cc de agua, 100 g de hielo y 15 cc de ácido clorhídrico concentrado. Después de agitar durante 20 minutos se vierte rápidamente, a 0°, una solución de 5,5 g de nitrito de sodio en 25 cc de agua y se sigue agitando durante 3 horas a 0°C antes de destruir el nitrito en exceso mediante adición de ácido amidosulfónico acuoso. Esta solución de la sal tetrazoica y una solución de 23,5 g de (2'-metil-4'-cloro)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftóico en 300 cc de glicolmonometiléter y 5 cc de lejía sódica al 45 % se introducen simultáneamente, gota a gota, en el transcurso de 1 hora y a 5°C, bajo buena agitación en un receptáculo que contiene 300 cc de glicolmonometiléter y 300 g de hielo. Mediante introducción de acetato de sodio hidratado, sólido, se mantiene el pH de la mezcla de copulación entre 4 y 6 y mediante introducción de más hielo se mantiene la temperatura a 0°C. A continuación se sigue agitando durante 5 horas a temperatura ambiente, después se calienta a 80°C y se separa por succión. La torta de filtrado en vacío se lava con 500 cc de agua y 500 cc de metanol y se seca en vacío a 50°C. El pigmento obtenido de fórmula

405292

- 22 -



se agita, en caso dado, para mejorar su solidez a los disolventes, en 350 cc de 1,2-diclorobenceno durante 5 horas a 130°C, se separa por succión, se lava con 1,2-diclorobenceno, metanol y agua y se seca como antes indicado.

- 5.
- 8 g del colorante, que mediante molturación en un molino de barras oscilantes con 2 cc de xileno y 160 g de cloruro de sodio y extracción por lavado de las partes de sal común, se había desmenuzado finamente, se dispersan con una laca de cochuración de 25 g de resina alquídica de aceite de coco (40 % de aceite de coco), 10 g de resina de melamina, 5 cc de tolueno y 7 g de glicolmonometiléter en un molino de bolas. La mezcla se aplica sobre la base a lacar, la laca se endurece durante media hora por cochuración a 130°C, y se obtienen lacados brillantes, rojos tirando a amarillo, con muy buenas solidez al sobrelacado y buena solidez a la luz.
- 10.
- 15.

Los componentes tetrazoicos y de copulación mencionados en la tabla a continuación dan asimismo valiosos pigmentos de las tonalidades indicadas si se trabaja análogo al ejemplo 1.

Componente tetrazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,4-bis-(2'-aminobenzoiloxi)-butano	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2,5-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo-marrón
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-benzoilamino)-anilida	marrón



Componente tetrazóico	Componente de copulación	Totalidad de color
1,4-bis-(2'-amino-benzoiloxi)-butano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil amino)-anilida	rojo tirando a... amarillo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	"
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-metoxi)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-bromo)-anilida	rojo tirando a... amarillo
"	1-acetoacetilamino-4-acetil-amino-benceno	amarillo tirando a verde
"	1-acetoacetilamino-2-metil-4-cloro-benceno	amarillo tirando fuertemente a verde
"	1-acetoacetilamino-2,5-dime-toxi-4-cloro-benceno	amarillo tirando a verde
"	1-acetoacetilamino-4-benzoil amino-benceno	amarillo
"	1-acetoacetilamino-2-nitro-4-metoxi-benceno	amarillo tirando a verde
"	1-fenil-5-pirazolon-3-carbo-xil-amida	amarillo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo tirando a amarillo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-di-cloro-4'-benzoilamino)-anilida	"
1,2-bis-(2'-amino-benzoiloxi)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-propio-nilamino)-anilida	"
"	1-acetoacetilamino-4-benzoil-amino-benceno	amarillo
"	4-metil-2,6-dihidroxipiridina-5-carboxil-amida	"
1,4-bis-(2'-amino-benzoiloxi)-butino-(2)	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil-amino)-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo tirando a amarillo
2	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo



Componente tetrazóico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,4-bis-(2'-amino-benzoiloxi)-butino-(2)	1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-benzoilamino-benceno	amarillo tirando a rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo
"	1-(3'-acetilaminofenil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo
1,6-bis-(2'-amino-benzoiloxi)-hexano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dicloro)-anilida	rojo
1,3-bis-(2'-amino-benzoiloxi)-2,2-dimetil-propano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	rojo
2,2'-bis-(2'-amino-benzoiloxi)-dietil-éter	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo tirando a amarillo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-benzoilamino)-anilida	rojo-marrón
"	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
"	1-(4'-fenilcarbamil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo
Sulfuro de 2,2'-bis-(2'-aminobenzoiloxi)-dietilo	2-hidroxi-3-nafto-(4-acetilamino)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo tirando a amarillo
Sulfuro de 2,2'-bis-(2'-aminobenzoiloxi)-dietilo	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo-marrón
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-cloro-4'-acetilamino)-anilida	rojo
1,4-bis-(2'-amino-benzoiloxi)-benceno	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo



Componente tetrazóico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,4-bis-(2'-aminobenzoiloxi)-benceno	2-hidroxi-3-nafto-(4'-eto- xi)-anilida	rojo tirando a amarillo
"	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-me- til)-anilida	rojo tirando a amarillo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-ace- tilamino)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'- dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo-marrón
"	1-acetoacetilamino-4-ace- tilamino-benceno	amarillo tirando a verde
1,4-bis-(2'-amino-5- clorobenzoiloxi)-buta no	2-hidroxi-3-nafto-(2',4'- dicloro)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-ace- tilamino)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
"	1-fenil-5-pirazolon-3-car- boxil-amida	rojo
1,4-bis-(3'-amino-4'- clorobenzoiloxi)-buta no	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'- dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo-marrón
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-me- til-4'-cloro)-anilida	rojo tirando a amarillo
"	1-acetoacetilamino-4- acetilamino-benceno	amarillo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-eto- xi)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-me- til)-anilida	rojo
1,4-bis-(3'-amino-4'- metoxi-benzoiloxi)-buta no	2-hidroxi-3-nafto-(4'-p- clorobenzoilamino)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil -4'-cloro)-anilida	rojo
1,3-bis-(3'-amino-4'- fenoxi-benzoiloxipropano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-cloro- 4'-acetilamino)-anilida	rojo

405292



- 26 -

Componente tetrazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,4-bis-(4'-aminobenzoiloxi)-butano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil-amino)-anilida	rojo
"	1-acetoacetilamino-4-acetil-amino-benceno	amarillo tirando a verde
"	1-(2',5'-diclorofenil)-5-pirazolon-3-carboxil-amida	amarillo
1,2-bis-(2'-amino-4'-clorobenzoil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo
1,6-bis-(2'-amino-3',5'-diclorobenzoiloxi)-hexano	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
1,4-bis-(2'-amino-5'-acetilamino-benzoiloxi)-butano	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-cloro)-anilida	rojo tirando a azul
1,4-bis-(3'-metil-4'-amino-benzoiloxi)-butano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-cloro)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo
1,2-bis-(2'-amino-5'-acetilamino-benzoiloxi)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo
Metil-2,2'-bis-(2''-aminobenzoiloxi)-diethylamina	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil-amino)-anilida	rojo tirando a azul
"	1-acetoacetilamino-2,5-dicloro-benceno	amarillo

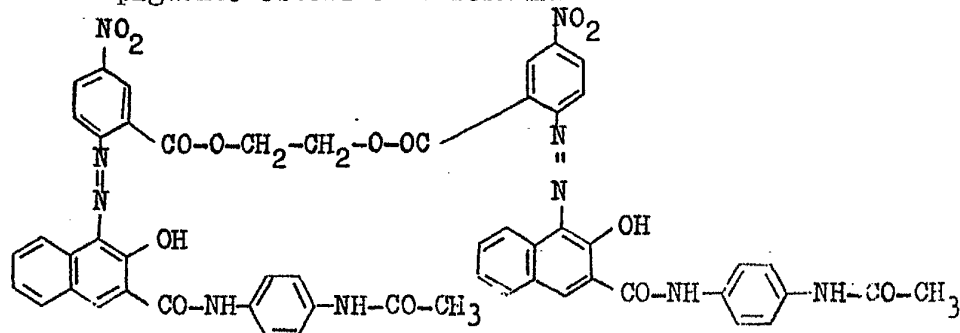


Componente tetrazoico	Componente de copulación	Tonalidad de color
Metil-2,2'-bis-(2"-amino-benzoiloxi)-dietilamina	2-hidroxi-3-nafto-(4'-benzoilamino)-anilida	rojo tirando a azul

EJEMPLO 2

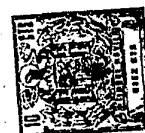
- 14,5 g de 1,2-bis-(2'-amino-5'-nitrobenzoiloxi)etano se introducen, a 0°C, en el plazo de 2 horas en una mezcla de 45 cc de ácido sulfúrico concentrado y 13 cc de ácido nitrosilsulfúrico al 40 %. Se sigue agitando durante 4 horas a 0°C, se vierte sobre 300 g de hielo, se clarifica y el nitrito en exceso se destruye con ácido amidosulfónico acuoso. En caso dado se mantiene mediante introducción de hielo la temperatura de la solución en 0°C.

- La solución de sal tetrazoica, así obtenida, se gotea simultáneamente con una solución de 24 g de (4'-acetilamido)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftóico en 300 cc de glicolmonometiléter y 5 cc de lejía sódica al 45 % en el plazo de una hora, a 0°C, en un receptáculo que contiene 300 cc de glicolmonometiléter y 300 g de hielo. Mediante introducción de acetato de sodio hidratado, sólido, se mantiene el pH de la mezcla de copulación entre 4 y 6 y mediante introducción de más hielo se mantiene la temperatura en 0°C. A continuación se sigue agitando durante 5 horas a temperatura ambiente, después se calienta durante 1 hora a 80°C y se separa por succión. La torta de filtración en vacío se lava con 500 cc de metanol y 500 cc de agua y se seca en vacío a 50°C. El pigmento obtenido de fórmula



405292

- 28 -



se agita, en caso dado, para mejorar la solidez a los disolventes, con 350 cc de 1,2-diclorobenceno durante 5 horas a 150°, se separa por succión, se lava con 1,2-diclorobenceno, metanol y agua y se seca como antes se ha indicado.

5. Una mezcla de 65 g de cloruro de polivinilo, 35 g de diisooctilftalato, 2 g de mercaptido de estaño dibutilico, 0,5 g de dióxido de titanio y 0,5 g del pigmento de arriba, que mediante molturación con cloruro de sodio se dispersó finamente, se tife en un laminador mezclador a 165°C. Se obtiene una masa roja tirando a azul que puede servir para la fabricación de láminas o cuerpos moldeados. El tejido brillante se caracteriza por su buena solidez a la luz y solidez a la migración.
- 10.

- Los componentes tetrazóicos y de copulación mencionados en la tabla a continuación dan asimismo valiosos pigmentos de las tonalidades de color indicadas, si se trabaja análogo al ejemplo 2.
- 15.

Componente tetrazóico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,2-bis-(2'-amino-5'-nitrobenzoil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	Carmin
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo tirando a azul
"	1-acetoacetilamino-2-metil-4-cloro-benceno	amarillo tirando a verde
"	1-acetoacetilamino-4-acetilamino-benceno	amarillo tirando a rojo
"	1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-cloro-benceno	amarillo tirando a rojo
"	1-acetoacetilamino-2-cloro-benceno	amarillo tirando a verde
"	1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol	rojo
"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo



Componente tetrazóico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,2-bis-(2'-amino-5'-nitrobenzoil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro-5'-metil)-anilida	clarete
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(naftil(1)-amida	rojo tirando a azul
"	5-(2',3'-hidroxinaftoil-amino)-bencimidazolona-(2)	rojo tirando a azul
1,2-bis-(2'-amino-5'-nitrobenzoil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-fenoxi-5'-cloro)-anilida	rojo tirando a azul
"	3-(2',3'-hidroxinaftoil-amino)-4-cloro-benzo-2",5"-dicloroanilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dicloro-4'-acetilamino)-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-butirilamino)-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-6-bromo-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-6-metoxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo tirando a azul
"	1-acetoacetilamino-2-fenoxi-5-cloro-benceno	amarillo
"	1-acetoacetilamino-2-metil-benceno	amarillo
"	1-acetoacetilamino-naftaleno	amarillo
"	1-acetoacetilamino-2,4-dimetoxi-5-cloro-benceno	amarillo tirando a rojo
"	1-acetoacetilamino-2,5-dicloro-4-acetilamino-benceno	amarillo tirando a rojo
"	1-acetoacetilamino-2,5-dicloro-4-benzoilamino-benceno	amarillo tirando a rojo
"	1-(β -cianoetil-5-pirazolon-3-carboxil)-amida	amarillo tirando a rojo
"	1-(3'-sulfamoilfenil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo

405292

- 30 -



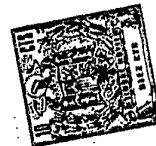
Componente tetrazóico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,2-bis-(2'-amino-5'-nitrobenzoil)-etano	1-(4'-benzoilaminofenil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo
"	1-(4'-fluorofenil)-5-pirazolona-3-carboxil-anilida	amarillo tirando a rojo
"	3-metil-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo
"	1-fenil-3-ciano-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo
"	1-(2',5'-diclorofenil)-5-pirazolona-3-carboxil-amida	amarillo tirando a rojo
"	1-(4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo
"	6-metil-2,4-dihidroxipiridina	amarillo
"	4-metil-5-ciano-2,6-dihidroxipiridina	amarillo
"	4-metil-2,6-dihidroxipiridina-3-carboxil-amida	amarillo
"	1-metil-hidroxi-2,4-quinolona	amarillo
2,2'-bis-(2"-amino-5"-nitrobenzoil)-di-etileter	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo tirando a azul
"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo
"	1-acetoacetilamino-2-metil-4-cloro-benceno	amarillo tirando a verde
"	ácido barbitúrico	amarillo tirando a verde
"	1-acetoacetilamino-2,5-dimetoxi-4-cloro-benceno	amarillo tirando a rojo
"	1-acetoacetilamino-4-acetilamino-benceno	amarillo



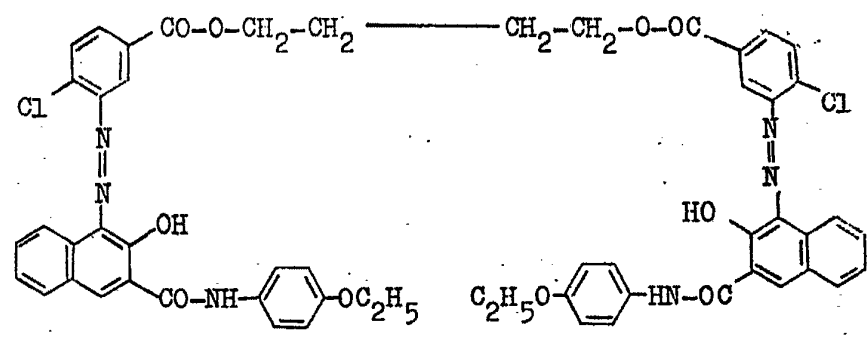
Componente tetrazóico	Componente de copulación	Tonalidad de color
2,2'-bis-(2"-amino-5"-nitrobenzoil)-dietil-éter	1-(β -metoxietil)-4-metil-3-cianohidroxi-2,6-piridona	amarillo
1,4-bis-(2'-amino-5'-nitrobenzoiloxi)-butano	2-hidroxi-3-naftalo-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2-metil)-4'-cloroanilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	rojo tirando a azul
"	3-metil-5-pirazolona	amarillo
"	1-(β -cianoetil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo
"	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo
"	1-fenil-5-pirazolona-3-carboxil-amida	amarillo tirando a rojo
1,8-bis-(2'-amino-5-nitrobenzoiloxi)-octano	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
2,5-bis-(2-amino-5-nitrobenzoiloxi)-2,5-dimetilhexano	2-hidroxi-3-nafto-(2',4'-dicloro)-anilida	rojo
"	1-acetoacetilamino-4-acetilamino-benceno	amarillo

EJEMPLO 3

- 35,5 g del ácido colorante-carboxílico, que se obtiene por copulación de ácido 3-amino-4-cloro-benzóico diazotado con (4'-etoxi)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftóico, se suspenden
5. en 500 cc de 1,2-diclorobenceno. Asimismo se retiran los últimos restos de humedad mediante destilación azeotrópica en vacío. Bajo agitación se gotean a 130°C en el plazo de 1 hora 14 g de cloruro de tionilo y se sigue agitando a esta temperatura durante 1 a 2 horas hasta que haya cesado el desarrollo de gas (SO_2/HCl). Se
10. deja enfriar entonces a 50°C, el cloruro de tionilo en exceso se



5. retira mediante aplicación de un vacío a la trompa de agua y a continuación se agregan consecutivamente 3,25 g de 1,4-butanediol y 8 g de piridina seca a la solución del cloruro de ácido colorante-carboxílico. Se sigue agitando durante 1 hora a 50°C, después se calienta en el transcurso de 1 hora a 130°C y se sigue agitando durante 3 horas a esta temperatura. A 100°C se separa por succión el pigmento precipitado, se lava consecutivamente con 200 cc de 1,2-diclorobenceno a 100°C, 100 cc de 1,2-diclorobenceno frío, 250 cc de metanol y 250 cc de agua y se seca a 50°C en vacío. El pigmento corresponde a la fórmula



15. Con una tinta de estampación, obtenida por molienda de 35 g del colorante de arriba, molido a fina dispersión, y 65 g de aceite de linaza y adición de 1 g de secante (Co-naftenato al 50 % en bencina de ensayos) se obtienen impresiones de offset rojas de alto brillo e intensidad de color y buena solidez a la luz y muy buenas solidez al lacado. El empleo de esta tinta de impresión en la impresión de libros, colotipo, litografía o estampación de grabados da unas impresiones rojas de solidez similar.

20. Los componentes diazoicos y de copulación mencionados en la tabla a continuación dan, análogo al ejemplo 3, después de transformar en el cloruro del ácido colorante-carboxílico y reacción con el compuesto dihidroxi, igualmente men-

25.



cionado, asimismo valiosos pigmentos de las tonalidades de color indicadas. En algunos casos fué conveniente aislar el cloruro de ácido colorante-carboxílico antes de la reacción con el compuesto dihidroxi.

Componente diazoico	Componente de copulación	Compuesto dihidroxi	Tonalidad de color
Acido 4-cloro-3-amino-benzoico	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	1,4-butandiol	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi)-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-cloro)-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-cloro)-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(3'-trifluormetil)-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-4'-dimetil)-anilida	"	rojo tirando a amarillo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi-5'-metil)-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dicloro)-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(naf _{til} -(1))-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dicloro-4'-acetilamino)-anilida	"	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-anilida	1,6-hexandiol	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	"	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	1,6-hexandiol	rojo-marrón
Acido 6-cloro-3-amino-benzoico	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	Etilenglicol	rojo
Acido 2,4-dicloro-5-aminobenzoico	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	1,4-butandiol	rojo tirando a azul

405292



- 34 -

Componente diazónico	Componente de copulación	Compuesto dihidroxilado	Tonalidad de color
ácido 2,4-dicloro-5-minobenzóico	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	Etilenglicol	rojo
ácido 3-amino-4-etilbenzóico	2-hidroxi-3-nafto-(4'-cloro)-anilida	"	rojo
ácido 3-amino-4-metoxibenzóico	2-hidroxi-3-nafto-anilida	1,4-butandiol	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	"	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dicloro-4'-acetilamino)-anilida	"	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	1,3-propendiol	rojo
ácido 3-amino-4-fenoxibenzóico	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	Etilenglicol	rojo
ácido 3-amino-5-nitrobenzóico	2-hidroxi-3-nafto-anilida	1,4-butandiol	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil-amino)-anilida	2,2-dimetilpropendiol-(1,3)	rojo tirando a azul
ácido 3-amino-4-etoxibenzóico	2-hidroxi-3-nafto-(2'-cloro)-anilida	Etilenglicol	rojo
ácido 2-nitro-5-aminobenzóico	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi)-anilida	2,2'-dihidroxi-dietil-éter	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil-amino)-anilida	"	rojo tirando a azul
ácido 4-aminobenzóico	2-hidroxi-3-nafto-(2'-cloro)-anilida	1,4-butandiol	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-benzoilamino)-anilida	"	rojo tirando a azul
ácido 3-metil-4-aminobenzóico	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	"	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',4'-dicloro)-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-benzoilamino)-anilida	1,3-propendiol	rojo



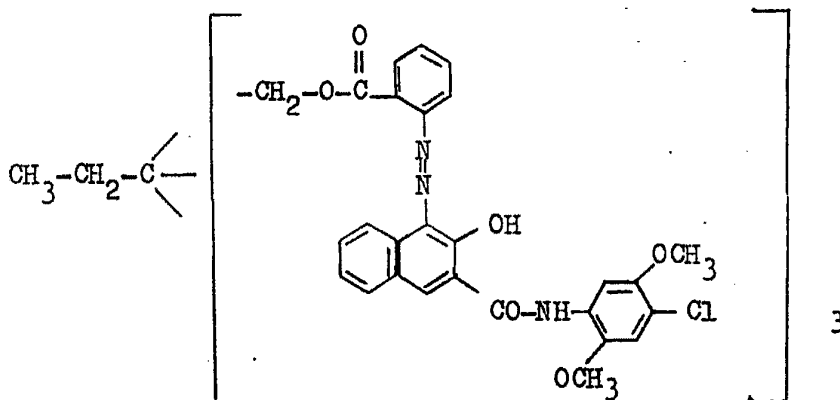
Componente diazótico	Componente de copulación	Componente dihidroxilado	Tonalidad de color
Acido 3-nitro-4-aminobenzóico	2-hidroxi-3-nafto-anilida	1,4-buten-(2)-diol	rojo tirando a azul.
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	1,4-butandiol	rojo tirando a azul.
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	1,6-hexendiol	rojo tirando a azul
Acido 2-nitro-4-aminobenzóico	2-hidroxi-3-nafto-(4'-cloro)-anilida	1,4-butandiol	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	1,4-butandiol	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',4'-dimetoxi-5'-cloro)-anilida	1,6-hexandiol	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(naftil-(1'))-amida	1,4-butan-(2)-diol	rojo
Acido 2-cloro-4-metoxi-5-aminobenzóico	2-hidroxi-3-nafto-anilida	Etilenglicol	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	1,4-butandiol	rojo tirando a azul

EJEMPLO 4

- 14,1 g de 1,1,1-tris-(2'-aminobenzoiloximetil)-propano se disuelven en caliente en 20 cc de ácido acético glacial y bajo agitación se introduce en una mezcla de 200 cc de agua de hielo y 20 cc de ácido clorhídrico concentrado. El
5. componente diazótico se disuelve como hidrocloreto. Después de agitar durante 15 minutos se vierte rápidamente, a 0°, una solución de 6,3 g de nitrito sódico en 30 cc de agua y se sigue agitando aún durante 3 horas a 0°C antes de destruir el
10. nitrito en exceso mediante adición de ácido amidosulfónico acuoso. Esta solución de la sal tris-diazótica y una solución



- de 32,5 g de (2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftóico en 450 cc de glicolmonometiléter y 6 cc de lejía sódica al 45 % se gotean simultaneamente a una temperatura de 0 a 10°C, en el plazo de 1 hora, bajo buena agitación, en un receptáculo que contiene 300 cc de glicolmonometiléter y 300 cc de agua de hielo. Se mantiene aquí un pH entre 5 y 6 (corrección con lejía sódica diluida o ácido acético). A continuación se sigue agitando durante 10 minutos a temperatura ambiente, después se calienta a 80°C y se separa por succión. La torta de filtración en vacío se lava con 500 cc de metanol y 700 cc de agua y se seca a 50°C en vacío. La solidez a los disolventes del pigmento obtenido se puede mejorar agitando el pigmento en 550 cc de 1,2-diclorobenceno durante 5 horas a 130°C antes de separar por succión a 80°C, lavar con 500 cc de metanol y 500 cc de agua y secar como antes se ha indicado. El colorante de pigmento rojo corresponde a la fórmula



- 8 g del colorante que, mediante molturación en un molino de barras vibratoras con 2 cc de xileno y 160 g de cloruro de sodio y extracción por lavado de las partes de sal común se puso en fina dispersión, se dispersan con una laca de cochuración de 25 g de resina alquídica de aceite de coco (40 % de aceite de coco), 10 g de resina melamínica, 5 cc de to-



405292

luego y 7 cc de glicolmonometilico en un molino de bolas. La mezcla se aplica sobre la base a lacar, la laca se endurece durante media hora mediante cohuración a 130°C y se obtienen unos lacados rojos, brillantes, con muy buena solidez al sobrelacado y a la luz. Los componentes diazóticos y de copulación mencionados en la tabla a continuación dan asimismo valiosos pigmentos de las tonalidades indicadas, si se trabaja análogo al ejemplo 4.

Componente diazótico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo tirando a amarillo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-propano	1-acetoacetilamino-4-acetilaminobenceno	amarillo tirando a verde
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo tirando a amarillo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo tirando a amarillo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	rojo-marrón
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoi <u>l</u> oximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi-4'-cloro-5'-metil)-anilida	rojo tirando a amarillo



405292

Componente diazótico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoiloximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-naftil-(1')-amida	rojo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoiloximetil)-etano	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	amarillo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoiloximetil)-etano	1-fenil-5-pirazolon-3-carboxil-amida	amarillo
1,1,1-tris-(2'-aminobenzoiloximetil)-etano	2,6-dihidroxi-3-ciano-4-metil-piridona	amarillo
tris-(2'-aminobenzoiloxietil)-amina	2-hidroxi-3-nafto-anilida	carmin
tris-(2'-aminobenzoiloxietil)-amina	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	rojo
tris-(2'-aminobenzoiloxietil)-amina	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo tirando a amarillo
tris-(2'-aminobenzoiloxietil)-amina	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo tirando a amarillo
tris-(2'-aminobenzoiloxietil)-amina	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	rojo tirando a amarillo
tris-(2'-aminobenzoiloxietil)-amina	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi-4'-cloro-5'-metil)-anilida	naranja
tris-(2'-aminobenzoiloxietil)-amina	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi-4'-cloro-5'-metil)-anilida	naranja
tris-(2'-aminobenzoiloxietil)-amina	1-acetoacetilamino-4-acetilaminobenceno	amarillo tirando a verde
1,1,1-tris-(3'-amino-4'-metoxibenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo tirando a azul
1,1,1-tris-(3'-amino-4'-metoxibenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetilamino)-anilida	rojo tirando a azul
1,1,1-tris-(3'-amino-4'-metoxibenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	rojo tirando a azul
1,1,1-tris-(3'-amino-4'-metoxibenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo tirando a azul
1,1,1-tris-(3'-amino-4'-metoxibenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo tirando a azul

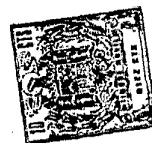


405292

Componente diazótico	Componente de copulación	Tonalidad de color
1,1,1-tris-(3'-amino-4'-metoxibenzoiloximetil)-propano	1-acetoacetilamino-4-acetilaminobenceno	amarillo tirando a verde
1,1,1-tris-(3'-amino-4'-metoxibenzoiloximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	carmin
1,1,1-tris-(3'-amino-4'-aminobenzoiloximetil)-etano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil-amino)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(3'-metil-4'-aminobenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	clarete
1,1,1-tris-(3'-metil-4'-aminobenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(3'-metil-4'-aminobenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-naftil-(1')-amida	carmin
1,1,1-tris-(3'-metil-4'-aminobenzoiloximetil)-propano	1-acetoacetilamino-4-acetil-amino-benceno	amarillo tirando a verde
1,1,1-tris-(3'-metil-4'-aminobenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-anilida	rojo
1,1,1-tris-(3'-metil-4'-aminobenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-etoxi)-anilida	rojo
1,1,1-tris-(3'-metil-4'-aminobenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil-amino)-anilida	clarete
1,1,1-tris-(3'-metil-4'-aminobenzoiloximetil)-propano	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	rojo

EJEMPLO 5

45 g del ácido colorante que se obtiene por copulación de ácido 3-amino-4-cloro-benzóico diazotado con (4'-etoxi)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftóico se suspenden en 650 cc de 1,2-diclorobenceno. En caso dado se eliminan los últimos restos de humedad mediante destilación azeotró-



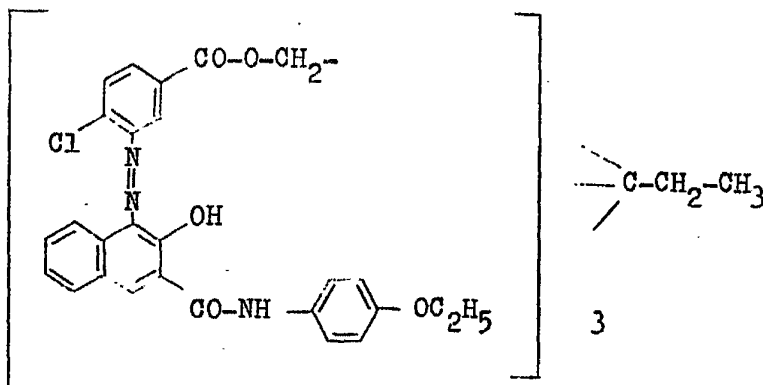
405292

pica en vacío. Bajo agitación se gotean a 130°C en el plazo de 1 hora 15 g de cloruro de tionilo y se sigue agitando durante 2 horas a esta temperatura hasta haber terminado el desarrollo de gas (SO₂/HCl). Se deja enfriar entonces a 50°C,

5. el cloruro tionílico en exceso se retira mediante aplicación de vacío a la trompa de agua y a continuación se agregan consecutivamente 3,88 g de 1,1,1-tris-hidroximetilpropano y 9 g de piridina seca a la solución del cloruro del ácido colorante-carboxílico. Se agita durante 1 hora a 50°C,

10. después se calienta en el plazo de 1 hora a 130°C y se sigue agitando durante otras 5 horas a esta temperatura. A 80°C se separa por succión el pigmento precipitado, se lava consecutivamente con 200 cc de 1,2-diclorobenceno a 80°C,

15. 100 cc de 1,2-diclorobenceno frío, 250 cc de metanol y 250 cc de agua y se seca en vacío a 80°. El pigmento corresponde a la fórmula



20. Con una tinta de impresión obtenida por molturación de 35 g del colorante de arriba finamente molturado y 65 g de aceite de linaza y adición de 1 g de secante (Co-naftonato al 50 % en bencina de ensayos) se obtienen impresiones offset rojas tirando a amarillo de alto brillo y buena intensidad de color, así como buena solidez a la luz y muy buena solidez al lacado. Empleando estas tintas de impresión en



la impresión de libros, colotipo, litografía o estampado se obtienen impresiones rojas tirando a amarillo de solideces similares.

- Los componentes diazóticos y de copulación mencionados en la tabla a continuación dan análogo al ejemplo 5, después de su transformación en el cloruro del ácido colorante-carboxílico y transformación con el compuesto trihidroxi, así mismo mencionado, así mismo valiosos pigmentos de las tonalidades de color indicadas. En algunos casos fué necesario aislar el cloruro del ácido colorante-carboxílico antes de su reacción con el compuesto trihidroxi. Los mencionados colorantes de pigmento se pueden obtener naturalmente también según el procedimiento indicado en el ejemplo 4.

Componente diazótico	Componente de copulación	Compuesto trihidroxi	Tonalidad de color
Acido 4-cloro-3-aminobenzóico	2-hidroxi-3-nafto-anilida	1,1,1-tris-hidroxi-metil-propano	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil)-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	"	rojo-marrón
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil-amino)-anilida	"	rojo
"	1-acetoacetil-amino-4-acetil-amino-benceno	"	amarillo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-anilida	"	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-acetil-amino)-anilida	1,1,1-tris-hidroxi-metil-etano	rojo
"	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metoxi)-anilida	"	rojo
"	1-(4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona	"	amarillo
Acido 4-metoxi-3-amino-benzóico	2-hidroxi-3-nafto-(2'-metil-4'-cloro)-anilida	1,1,1-tris-hidroxi-metil-propano	rojo tirando a azul
"	2-hidroxi-3-nafto-(4'-cloro)-anilida	"	rojo

405292



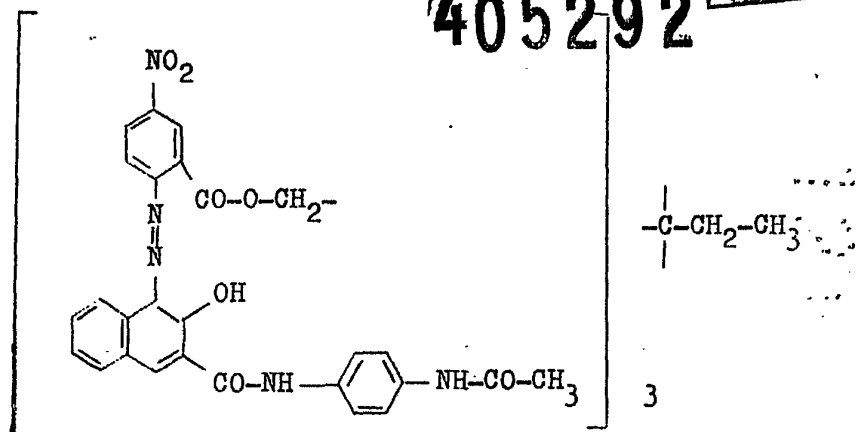
EJEMPLO 6

5. 18,2 g de 1,1,1-tris-(2'-amino-5'-nitrobenzoil-oxometil)-propano se introducen, a 0°C, en el plazo de 2 horas, en una mezcla de 55 cc de ácido sulfúrico concentrado y 30 g de ácido nitrosilsulfúrico al 39,9 %. Se sigue agitando durante 4 horas a 0°C, se vierte sobre hielo, se clarifica y el nitrito en exceso se destruye con ácido amidosulfónico acuoso. En caso dado se mantiene la temperatura de la solución en 0°C mediante introducción de hielo.

10. La solución de sal tris-diazónica, así obtenida, se gotea simultaneamente con una solución de 29,5 g de (4-acetilamino)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftóico, 1 g de alquilsulfonato y 7 cc de lejía sódica al 45 % en 400 cc de glicol-monometiléter, en el plazo de 1 hora, a 0°, en un receptáculo que contiene 500 cc de agua de hielo. Mediante introducción de acetato de sodio hidratado sólido se mantiene el pH de la mezcla de copulación entre 4 y 6 y mediante introducción de hielo la temperatura de 0°C. A continuación se sigue agitando durante 12 horas a temperatura ambiente, se calienta entonces durante 1 hora a 80°C y se separa por succión. La torta del filtrado en vacío se lava con 500 cc de metanol y 500 cc de agua y se seca a 50°C en vacío.

25. Para mejorar la solidez a los disolventes el pigmento así obtenido se agita en caso dado con 500 cc de 1,2-diclorobenceno durante 5 horas a 130°C, se separa por succión, se lava con 1,2-diclorobenceno, metanol y agua y se seca como arriba se ha mencionado. El pigmento corresponde a la fórmula

405292



5. Una mezcla de 65 g de cloruro de polivinilo, 35 g de diisooctilftalato, 2 g de mercaptido de estaño dibutílico, 0,5 g de dióxido de titanio y 0,5 g del pigmento de arriba, que mediante molturación con cloruro de sodio se dispersó finamente, se tinte en un mezclador de cilindros a 165°C. Se obtiene una masa roja, tirando a azul, que puede servir para la obtención de láminas o cuerpos moldeados. El coloreamiento brillante se destaca por su buena solidez a la luz y muy buena solidez a la migración.

10.

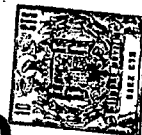
Pigmentos con propiedades similares se obtienen, si, en el ejemplo anterior, el componente de copulación se sustituye por (4'-etoxi)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftóico (rojo), (2'-metil-4'-cloro)-anilida de ácido 2-hidroxi-3-naftóico (rojo) ó por 1-acetilamino-4-acetoacetilaminobenceno (amarillo).

15.

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe haberse constatado que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Alemania con los nos. y fechas: P 21 38 014.3 de 29 de

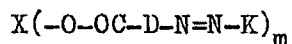
20.



Julio de 1971 y P 22 18 645.4 de 18 de abril de 1972, accediéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido Invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES POLIAZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

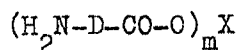
1.- Procedimiento para la obtención de colorantes poliazóicos, de fórmula

10.



en la que K significa restos iguales o diferentes de un componente de copulación, X significa un resto alifático, libre de grupos hidroxilo, en caso dado interrumpido por heteroátomos, o un resto aromático-carbocíclico, aromático-heterocíclico o aralifático, D significa un resto aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico y m representa los números 2 ó 3, caracterizado porque aproximadamente 1 mol de una amina, m veces diazotada, de fórmula

15.



20.

en la que X significa un resto aromático-carbocíclico, aromático-heterocíclico o aralifático, libre de grupos hidroxilo, en caso dado interrumpido por heteroátomos, D significa un resto aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico y m representa los números 2 ó 3, se combina con m moles de un componente de copulación de fórmula

25.



en la que K significa restos iguales o diferentes de un componente de copulación.

405292²



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

Esta Memoria consta de 45 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid,

12 DIC. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GÓMEZ ACEBO Y MOREG
P. P. ERMEDIA L. GONZA FERREJÓAN