



427443

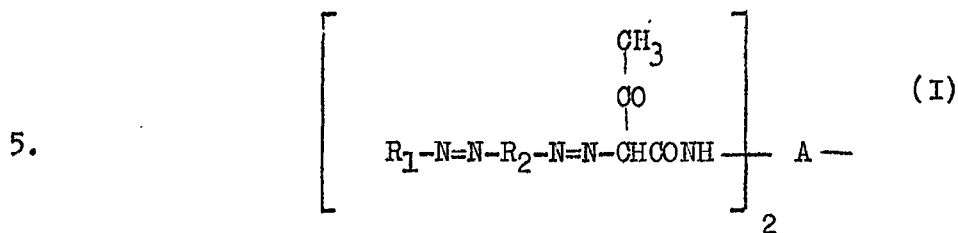
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIGMENTOS TETRAKISAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza)

Int. Cl. C09B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos pigmentos tetrakisazoicos de la fórmula



donde

A, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan un radical bencénico o naftalínico,

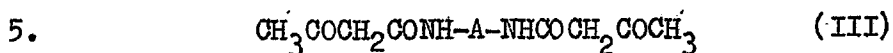
10.



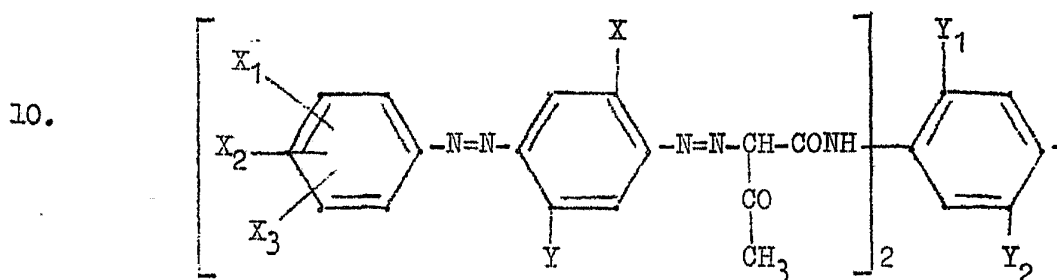
si se copula, en la proporción molar de 2:1, un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula



con un derivado bis-acetoacetilamínico de la fórmula



Tienen interés especial los pigmentos azoicos de la fórmula



(IV)

15. en que

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de nitro o de éster carboxílico;

20.

Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono;

X<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquil-, alcoxi- o alcanoil-amino con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de nitro, ciano, trifluorometilo o éster carboxílico o un grupo (eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono) de fenoxilo o

25.

2000

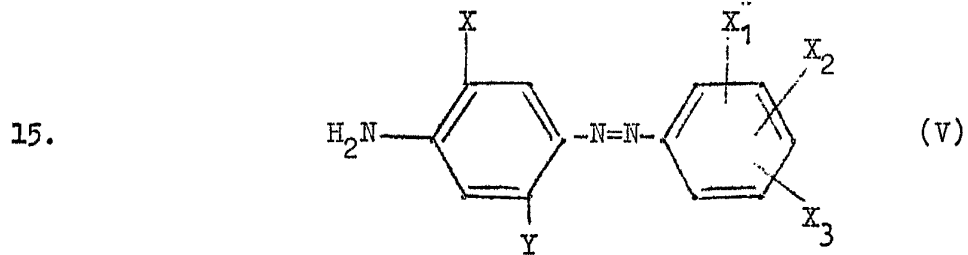


aroilamino;

5.  $X_2$  y  $X_3$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o grupos de nitro, trifluorometilo o éster carboxílico; e

10.  $Y_1$  e  $Y_2$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos de nitro, ciano o trifluorometilo o grupos de aloxicarbonilo con 2 a 6 átomos de carbono.

En calidad de componentes diazoicos se emplean preferentemente las aminas de la fórmula



donde

20. X, Y,  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

Como ejemplos de componentes diazoicos de la fórmula II merecen señalarse :

- el 4-amino-azobenceno
- el 4-amino-2'-cloroazobenceno
- 25. el 4-amino-4'-cloroazobenceno
- el 4-amino-4'-metilazobenceno
- el 4-amino-4'-metoxiazobenceno
- el 4-amino-2',4'-dicloroazobenceno
- el 4-amino-2',5'-dicloroazobenceno

20 JUN 1974



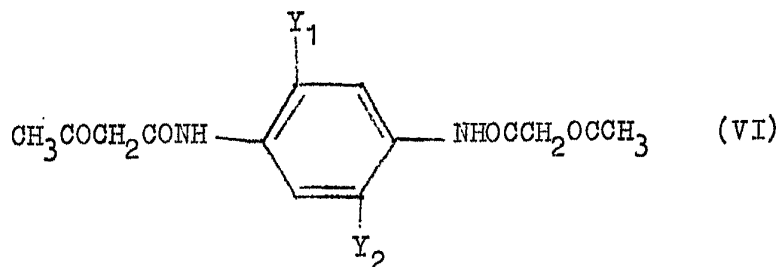
- el 4-amino-2',4',5'-tricloroazobenceno
- el 4-amino-2',3',4'-tricloroazobenceno
- el 4-amino-3',4',5'-tricloroazobenceno
- el 4-amino-2',4'-dimetilazobenceno
- 5. el 4-amino-2'-metil-3'-cloroazobenceno
- el 4-amino-2'-metoxi-5'-cloroazobenceno
- el 4-amino-2,5-dimetil-azobenceno
- el 4-amino-2,5-dimetil-4'-cloroazobenceno
- el 4-amino-2,5-dimetil-4'-metilazobenceno
- 10. el 4-amino-2,5-dimetil-4'-metoxiazobenceno
- el 4-amino-2,5-dimetil-2',4'-dicloroazobenceno
- el 4-amino-2,5-dimetil-4'-nitroazobenceno
- el 4-amino-2,5-dimetil-3'-trifluorometilazobenceno
- el 4-amino-2,5-dimetil-4'-carbometoxiazobenceno
- 15. el 4-amino-2,5-dimetil-4'-ciano-azobenceno
- el 4-amino-5-cloro-4'-metoxi-azobenceno
- el 4-amino-5-metil-4'-cloro-azobenceno
- el 4-amino-5-metoxi-4'-cloroazobenceno
- el 4-amino-5-cloro-2-metoxi-4'-metoxiazobenceno
- 20. el 4-amino-2,5-dimetoxi-azobenceno
- el 4-amino-2,5-dietoxi-azobenceno
- el 4-amino-2-metil-5-cloro-4'-metoxi-azobenceno
- el 4-amino-2,5-dimetil-2'-nitro-azobenceno
- el 3-amino-4'-metoxi-azobenceno
- 25. el 3-amino-4,4'-dimetoxi-azobenceno
- el 3-amino-4-metil-4'-metoxi-azobenceno
- la 4-amino-1,1'-azonaftalina
- el 4-amino-2-metoxi-4'-cloroazobenceno
- el 4-amino-2-metil-4'-metoxiazobenceno



el 4-amino-3-nitro-azobenceno y  
el 4-amino-3',5'-dicarbometoxi-azobenceno.

Se trata aquí de compuestos conocidos, que pueden obtenerse por copulación de los componentes.

5. En calidad de componentes de copulación de la fórmula III se emplean preferentemente los de la fórmula



donde

$Y_1$  e  $Y_2$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

15. Se trata aquí de compuestos conocidos, que se obtienen por acción de diceteno o de ésteres acetoacéticos sobre arilendiaminas de la fórmula  $H_2N-A-NH_2$

Como ejemplos cabe citar:

- la 1,4-fenilendiamina
- 20. la 2-cloro-1,4-fenilendiamina
- la 2-bromo-1,4-fenilendiamina
- la 2-trifluorometil-1,4-fenilendiamina
- la 2-ciano-1,4-fenilendiamina
- la 2-metil-1,4-fenilendiamina
- 25. la 2-metoxi-1,4-fenilendiamina
- la 2-etoxi-1,4-fenilendiamina
- la 2-nitro-1,4-fenilendiamina
- la 2-metoxicarbonil-1,4-fenilendiamina
- la 2-etoxicarbonil-1,4-fenilendiamina



- la 2,3-dicloro-1,4-fenilendiamina
- la 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina
- la 2,6-dicloro-1,4-fenilendiamina
- la 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina
- 5. la 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina
- la 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina
- la 2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina
- la 2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina
- la 2,5-dietoxi-1,4-fenilendiamina
- 10. la 2,5-dietoxicarbonil-1,4-fenilendiamina
- la 2,3,5-tricloro-1,4-fenilendiamina
- la 2,3,5,6-tetracloro-1,4-fenilendiamina
- la 2,5-dimetil-3,6-dicloro-1,4-fenilendiamina
- la 1,3-fenilendiamina
- 15. la 4-cloro-1,3-fenilendiamina
- la 2-metil-1,3-fenilendiamina
- la 4-metil-1,3-fenilendiamina
- la 4-metoxi-1,3-fenilendiamina
- la 2,4-dicloro-1,3-fenilendiamina
- 20. la 2,5-dicloro-1,3-fenilendiamina
- la 4,6-dicloro-1,3-fenilendiamina
- la 4,6-dimetil-1,3-fenilendiamina
- la 2,6-dimetil-1,3-fenilendiamina
- la 1,4-naftilendiamina
- 25. la 1,5-naftilendiamina y
- la 2,6-naftilendiamina.

La copulación se lleva a cabo preferentemente en medio débilmente ácido, de conveniencia en presencia de agentes usuales favorecedores de la copulación. Como

20 JUN 1977



- tales merecen citarse en especial los dispersantes, como los sulfonatos de aralquilo (por ejemplo, el sulfonato de dodecilbenceno o el ácido 1,1'-dinaftilmetan-2,2'-disulfónico) o los productos de policondensación de óxidos de alquileo.
5. La dispersión de los componentes de copulación puede contener también con ventaja coloides protectores (por ejemplo, metilcelulosa) o cantidades pequeñas de disolventes orgánicos inertes, de difícil solubilidad en agua o insolubles en ella; por ejemplo, hidrocarburos aromáticos,
10. eventualmente halogenados o nitrados, como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno o nitrobenceno, así como halohidrocarburos alifáticos, como el tetracloruro de carbono o el tricloroetileno, además de disolventes orgánicos miscibles con el agua, como acetona, metiletilcetona,
15. metanol, etanol o isopropanol.

La copulación puede efectuarse asimismo con ventaja reuniendo continuamente en una tobera mezcladora una solución ácida de la sal de diazonio con una solución alcalina del componente de copulación, lo que hace que se produzca una copulación inmediata de los componentes. Hay que

20. cuidar de que el componente diazoico y el componente de copulación se hallen en la tobera mezcladora en cantidades equimoleculares, aunque resulta ventajoso el empleo de un pequeño exceso del componente diazoico. Esto se consigue de

25. la manera más sencilla por la regulación del pH del líquido en la tobera mezcladora. También hay que procurar que en ésta se produzca una fuerte turbulencia de ambas soluciones. La dispersión de colorante originada se retira continuamente de la tobera mezcladora y el colorante se separa por



filtración.

La copulación puede efectuarse también calentando un compuesto diazoamínico de la amina que se ha de emplear, como componente diazoico con la diaetoacetilfenilendiamina, en un disolvente orgánico, eventualmente en un disolvente orgánico-acuoso y preferentemente en presencia de un ácido.

- Los compuestos diazoamínicos que se han de emplear según este procedimiento se obtienen por métodos conocidos, mediante copulación de una sal de diazonio de la amina que sirve de componente diazoico con una amina primaria o, de preferencia, con una amina secundaria. Para este fin son aptas las más diversas aminas; por ejemplo, aminas alifáticas, como la metilamina, la etilamina, la etanolamina, la propilamina, la butilamina, la hexilamina y en particular la dimetilamina, la dietilamina, la dietanolamina, la metiletanolamina, la dipropilamina o la dibutilamina, el ácido aminoacético, el ácido metilaminoacético, el ácido butilaminoacético, el ácido aminoetansulfónico, el ácido metilaminoetansulfónico, el ácido guaniletansulfónico y el ácido beta-aminoetilsulfúrico; las aminas alifáticas, como la ciclohexilamina, la N-metilciclohexilamina, la dicitclohexilamina, etc.; las aminas aromáticas, como el ácido 4-aminobenzoico, el ácido sulfanílico, el ácido 4-sulfo-2-aminobenzoico, la (4-sulfofenil)-guanidina, el ácido 4-N-metilaminobenzoico, el ácido 4-etilaminobenzoico, el ácido 1-aminonaftalinsulfónico y el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico; las aminas heterocíclicas, como la piperidina, la morfolina, la pirrolidina y el dihidroindol, y, por último, también la cianamida sódica o la dicianidamida.



- Normalmente, los compuestos diazoamínicos obtenidos son de difícil solubilidad en agua fría y pueden separarse del medio reaccional en forma cristalizada, eventualmente después de precipitarlos por salificación. En muchos casos las tortas de prensa húmedas pueden utilizarse para la transformación ulterior. En casos individuales puede ser conveniente deshidratar las diazoamidas, antes de la reacción, mediante secado en vacío o bien, después de suspender la torta de prensa húmeda en un disolvente, excluir el agua por destilación azeotrópica.
- 5.
- 10.

- La copulación de los compuestos diazoamínicos con el nafteno se realiza en un disolvente orgánico; por ejemplo, en clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenzoceno, piridina, etilenglicol, éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, ácido fórmico o ácido acético. Si se emplean disolventes que sean miscibles con el agua, no hay necesidad de emplear el compuesto diazoamínico en forma anhidra; pueden emplearse, por ejemplo, las tortas, húmedas de agua, que salen del filtro de succión. La disociación del compuesto diazoamínico que precede a la copulación se realiza en medio ácido. Si se emplean disolventes neutros, es necesaria pues la adición de un ácido; por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido cloroacético o ácido propiónico.
- 15.
- 20.
- 25.

La copulación se lleva a cabo convenientemente en caliente, de preferencia a temperaturas entre 80 y 180°C, y por lo general transcurre con mucha rapidez y de manera completa.



- Gracias a su insolubilidad, los pigmentos obtenidos pueden aislarse de las mezclas reaccionales por filtración. Resulta ventajoso tratar los pigmentos obtenidos, ulteriormente, con un disolvente orgánico (de preferencia, hirviendo a más de 100° C). Como disolventes especialmente aptos para este fin se han revelado los bencenos substituidos por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o nitro, como los xilenos, el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el nitrobenceno, lo mismo que las bases piridínicas, como la piridina, la picolina o la quinolina, y también las cetonas, como la ciclohexanona, los éteres, como el éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, las amidas, como la dimetilformamida o la N-metil-pirrolidona, y asimismo la sulfonona.
5. El tratamiento final se efectúa calentando el pigmento en el disolvente a temperatura de 100 a 180° C, con lo que en muchos casos se produce un engrosamiento del grano que repercute favorablemente en la solidez a la luz y a la migración de los pigmentos resultantes.
10. Por último, la copulación puede efectuarse también suspendiendo la amina que se ha de diazoar y el componente de copulación, en la proporción molar de 2:1, en un disolvente orgánico y tratando la suspensión con un agente diazoante, en particular con un éster del ácido nítrico, como el nitrito de metilo, de etilo, de butilo, de amilo o de octilo.
15. Los nuevos colorantes constituyen pigmentos valiosos, que pueden emplearse en forma finamente dividida para pigmentar material orgánico de peso molecular alto;
- 20.
- 25.



- por ejemplo, ésteres y éteres de celulosa, superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres, acetilcelulosa, nitro - celulosa, resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación (por ejemplo, aminoplastos), en particular resinas de urea-formaldehído y melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas (como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo o ésteres poliacrílicos), resinas acrílicas termoplásticas o endurecibles, goma, caseína, silicona y resinas de silicona, por separado o en mezclas.
- 5.
- 10.

- Para ello es indiferente que dichos compuestos de peso molecular alto se hallen en forma de masas plásticas, de fusiones, de soluciones para hilar, de barnices o lacas o de materias para pinturas. Los nuevos pigmentos demuestran ser especialmente aptos para la estampación. Según la finalidad de empleo, resulta ventajoso utilizar los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados. Los preparados pueden contener por ejemplo, además del pigmento puro, también resinas naturales (por ejemplo, ácido abietínico o sus ésteres), etilcelulosa, acetobutirato de celulosa, sales alcalinotérreas de ácidos grasos superiores, aminas grasas (por ejemplo, estearilamina o rosinamina), copolimerizados de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, poliacrilonitrilo o resinas politerpénicas, o aún colorantes solubles en agua (por ejemplo, ácidos sulfónico de colorante o sus sales alcalinotérreas).
- 15.
- 20.
- 25.

Los pigmentos conformes a este invento se distinguen por gran intensidad de colorido y las tinturas obteni-



das con ellos, por matices especialmente puros y buenos índices de resistencia a la migración.

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

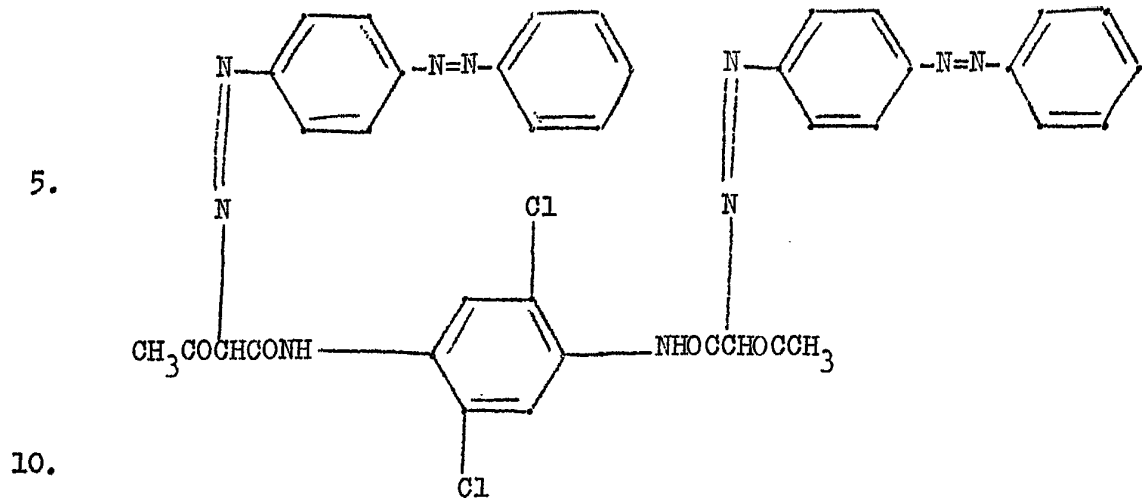
#### EJEMPLO 1

- Se agitan 21 partes de 4-amino-azobenceno en 200 volúmenes de ácido acético glacial con 28 volúmenes de ácido clorhídrico al 30%, lo que hace que se forme el clorhidrato de la base. Después de añadir 70 partes de hielo y de enfriar a continuación hasta 0°, se instilan 26 volúmenes de nitrito sódico 4N. Se agita a 0-5° la solución diazoica amarilla hasta que sólo son perceptibles vestigios del ácido nitroso, y entonces se clarifica la solución por adición de un poco de carbón decolorante. Se ajusta el filtrado a pH 4 por adición de 40 partes de acetato sódico cristalizado.
- 10.
- 15.

- Al mismo tiempo se disuelven 17,5 partes de 2,5-dicloro-1,4-bis-acetoacetilaminobenceno con 80 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 40% en 100 partes de agua y se añaden 5 partes de sulforricinooleato de n-butilo. Se clarifica esta solución con un poco de carbón decolorante y luego, agitando bien, se la instila en  $\frac{1}{2}$  hora en la solución diazoica. Se agita por dos a tres horas a la temperatura del ambiente, hasta que ya no es perceptible nada de la solución diazoica, se calienta luego por una hora a 80-86°, se filtra en caliente y se lava con agua caliente para quitar las sales. Después de secar a 95-100°, en vacío, se ob-
- 20.
- 25.



tienen 35 partes de un colorante amarillo, de la fórmula



15.

35 partes del pigmento así obtenido se agitan durante 2 horas, a 145-150°, en 400 volúmenes de o-diclorobenceno. Se filtra a 140°, se lava con o-diclorobenceno hirviente hasta que el filtrado sale casi incoloro, luego con metanol frío y por último con agua caliente. Después de secar, se obtienen 29 partes de un colorante pigmentario amarilloverdoso. Este colorante da en la estampación estampados amarilloverdosos puros e intensos.

20.

EJEMPLO 2

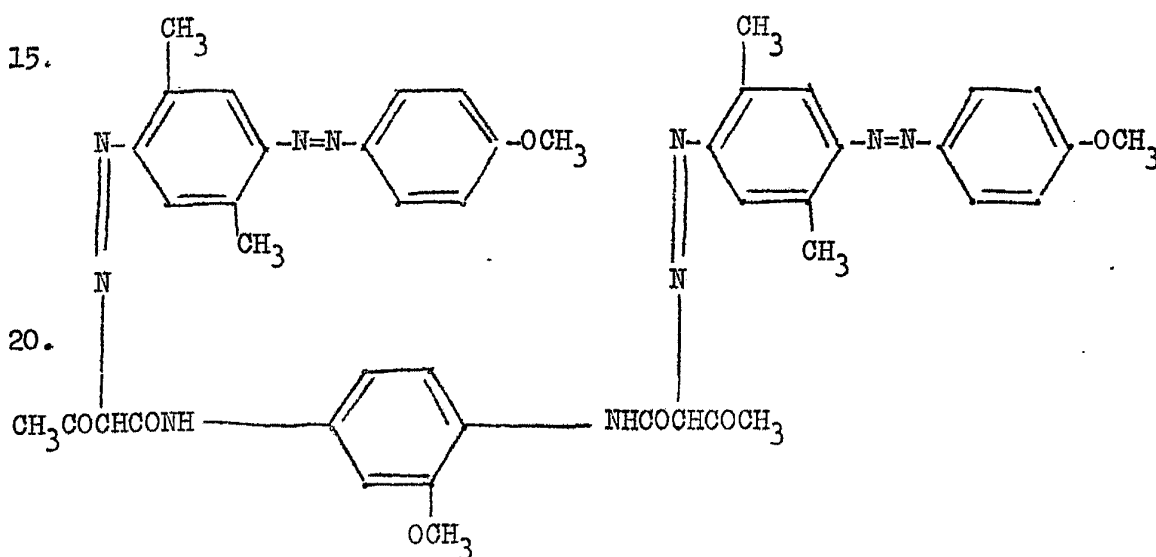
25.

A 0-5°, se diazoan de la manera ordinaria 27 partes de 4-amino-2,5-dimetil-4'-metoxiazobenceno, en 250 volúmenes de ácido acético glacial y 30 volúmenes de ácido clorhídrico al 30%, con 27 volúmenes de nitrito sódico 4 N. Se agita la solución diazoica amarilla a 0-5° hasta que sólo son perceptibles vestigios del ácido nitroso y luego se la clarifica por adición de un poco de carbón decolorante. El filtrado se ajusta a pH 4 por adición de 40 partes de ace-



tato sódico cristalizado.

Al mismo tiempo se disuelven 15,3 partes de 2-metoxi-1,4-bis-acetoacetilaminobenceno con 80 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30% en 100 partes de agua y se añaden 5 partes de sulforricinooleato de n-butilo. Se clarifica esta solución con un poco de carbón decolorante y luego, agitando bien, se la instila en media hora en la solución diazoica. Se agita por 1 a 2 horas a la temperatura del ambiente hasta que ya no se percibe nada de la solución diazoica, se calienta entonces en una hora hasta 80-85°, se filtra en caliente y se lava con agua caliente para suprimir las sales. Después de secar a 95-100°, en vacío, se obtienen 40 partes de un colorante anaranjado, de la fórmula



25. 40 partes del pigmento así obtenido se agitan a 145-150°, durante dos horas, en 450 volúmenes de o-diclorobenceno. El colorante asume así una forma cristalina uniforme. Se filtra a 140°, se lava con o-diclorobenceno caliente hasta que el filtrado sale casi incoloro y luego se le lava



con metanol frío y por último con agua caliente. Después de secar, se obtienen 33 partes de un colorante pigmentario anaranjado. Este colorante da en la estampación estampados anaranjados fuertes y puros.

5. En la tabla que sigue se describen otros colorantes que se obtienen por copulación de las bases diazoadas de la columna I con las bis-acetoacetarilidas de las diaminas de la columna II. La columna III indica el matiz de un barniz de aceite de linaza teñido con 20 % de estos pigmentos.
- 10.

| Ejemplo nº | I  | II                 | III                                 |            |
|------------|----|--------------------|-------------------------------------|------------|
| 15.        | 3  | 4-amino-azobenceno | 1,4-fenilendiamina                  | amarillo   |
|            | 4  | "                  | 2-cloro-1,4-fenilendiamina          | "          |
|            | 5  | "                  | 2-metil-1,4-fenilendiamina          | "          |
|            | 6  | "                  | 2-metoxi-1,4-fenilendiamina         | "          |
| 20.        | 7  | "                  | 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina  | "          |
|            | 8  | "                  | 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina | "          |
|            | 9  | "                  | 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina      | "          |
|            | 10 | "                  | 2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina | "          |
| 25.        | 11 | "                  | 2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina     | anaranjado |
|            | 12 | "                  | 1,3-fenilendiamina                  | amarillo   |
|            | 13 | "                  | 4-cloro-1,3-fenilendiamina          | "          |
|            | 14 | "                  | 2,5-dietoxi-1,4-fenilendiamina      | anaranjado |



| Ejemplario | I  | II                                  | III        |
|------------|--|-------------------------------------|------------|
| 15         | 3-nitro-4-amino-azobenceno               | 1,4-fenilendiamina                  | anaranjado |
| 5. 16      | "  | 2-cloro-1,4-fenilendiamina          | amarillo   |
| 17         | "  | 2-metil-1,4-fenilendiamina          | anaranjado |
| 18         | "  | 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina      | amarillo   |
| 10. 19     | "  | 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina  | "          |
| 20         | "  | 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina | pardo      |
| 21         | "  | 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina      | rojo       |
| 22         | "  | 2-metoxi-1,4-fenilendiamina         | pardo      |
| 15. 23     | "  | 2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina     | "          |
| 24         | 4-amino-2,5-dimetil-4'-metoxi-azobenceno | 1,4-fenilendiamina                  | amarillo   |
| 25         | "  | 2-cloro-1,4-fenilendiamina          | "          |
| 20. 26     | "  | 2-metil-1,4-fenilendiamina          | "          |
| 27         | "  | 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina      | "          |
| 28         | "  | 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina  | "          |
| 25. 29     | "  | 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina | "          |
| 30         | "  | 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina      | anaranjado |
| 31         | "  | 2-metoxi-1,4-fenilendiamina         | "          |
| 32         | "  | 2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina     | "          |



| Ejem<br>plo<br>nº | I  | II                                      | III  |
|-------------------|----|---|--|
| 5.                | 33 | 4-amino-2,5,4'-trimetil-azobenceno      | 1,4-fenilendiamina<br>amarillo               |
|                   | 34 | "                                       | 2-cloro-1,4-fenilendiamina<br>"              |
|                   | 35 | "                                       | 2-metil-1,4-fenilendiamina<br>"              |
|                   | 36 | "                                       | 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina<br>"          |
| 10.               | 37 | "                                       | 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina<br>"      |
|                   | 38 | "                                       | 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina<br>"     |
|                   | 39 | "                                       | 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina<br>anaranjado |
| 15.               | 40 | "                                       | 2-metoxi-1,4-fenilendiamina<br>"             |
|                   | 41 | 4-amino-2,5-dimetil-4'-cloro-azobenceno | 1,4-fenilendiamina<br>amarillo               |
|                   | 42 | "                                       | 2-cloro-1,4-fenilendiamina<br>"              |
|                   | 43 | "                                       | 2-metil-1,4-fenilendiamina<br>"              |
| 20.               | 44 | "                                       | 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina<br>"          |
|                   | 45 | "                                       | 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina<br>"      |
|                   | 46 | "                                       | 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina<br>"     |
| 25.               | 47 | "                                       | 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina<br>anaranjado |
|                   | 48 | "                                       | 2-metoxi-1,4-fenilendiamina<br>"             |
|                   | 49 | 4-amino-2,5-dimetil-azobenceno          | 1,4-fenilendiamina<br>amarillo               |



| Ejem<br>plo<br>nº | I  | II  | III                                     |            |
|-------------------|----|---|---|------------|
| 5.                | 50 | 4-amino-2,5-dimetil-<br>azobenceno                      | 2-cloro-1,4-fenilen-<br>diamina         | amarillo   |
|                   | 51 | "   | 2-metoxi-1,4-feni -<br>lendiamina       | anaranjado |
|                   | 52 | "   | 2,5-dimetil-1,4-fe-<br>nilendiamina     | amarillo   |
| 10.               | 53 | 4-amino-5-metoxi-2-<br>-cloro-4'-metil-azo<br>benceno   | 1,4-fenilendiamina                      | "          |
|                   | 54 | "   | 2-metoxi-1,4-feni -<br>lendiamina       | anaranjado |
|                   | 55 | 4-amino-4'-cloro-<br>-azobenceno                        | "                                       | amarillo   |
|                   | 56 | 4-amino-4'-metoxi-<br>-azobenceno                       | "                                       | "          |
| 15.               | 57 | 4-amino-2,5-dime -<br>til-2'-nitro-azo -<br>benceno     | 2-cloro-1,4-feni -<br>lendiamina        | "          |
|                   | 58 | 4-amino-2,5-dime -<br>til-4'-metoxi-azo-<br>benceno     | 1,3-fenilendiamina                      | "          |
| 20.               | 59 | 4-amino-5-cloro-2-<br>-metil-2'-nitro-azo<br>benceno    | 2,5-dicloro-1,4-fe<br>nilendiamina      | "          |
|                   | 60 | "   | 2,5-dimetil-1,4-fe<br>nilendiamina      | "          |
|                   | 61 | "   | 2-cloro-5-metoxi-<br>1,4-fenilendiamina | "          |
| 25.               | 62 | 4-amino-2,5-dime -<br>til-4'-metoxi-azo-<br>benceno     | 4-cloro-1,3-feni -<br>lendiamina        | "          |
|                   | 63 | "   | 4-metil-1,3-feni -<br>lendiamina        | anaranjado |
|                   | 64 | 4-amino-2,5-dime -<br>til-4'-carbometoxi<br>-azobenceno | 2-metoxi-1,4-feni-<br>lendiamina        | "          |

20 JUN



| Ejem<br>plo<br>nº | I   | II                             | III        |
|-------------------|---|--------------------------------|------------|
| 5.<br>65          | 4-amino-2,5-dimetil-2'-cloro-5'-trifluorometil-azobenceno | 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina | anaranjado |
| 66                | 4-amino-2,5-dimetil-4'-fonoxi-azobenceno                  | "                              | "          |
| 67                | 4-amino-2,5-dimetil-4'-acetil-amino-azobenceno            | "                              | "          |
| 10.<br>68         | 4-amino-2,5-dimetil-3',5'-dicarbometoxi-azobenceno        | "                              | "          |
| 69                | 4-amino-2,5-dimetil-azobenceno                            | 1,5-naftilendiamina            | "          |

EJEMPLO 70

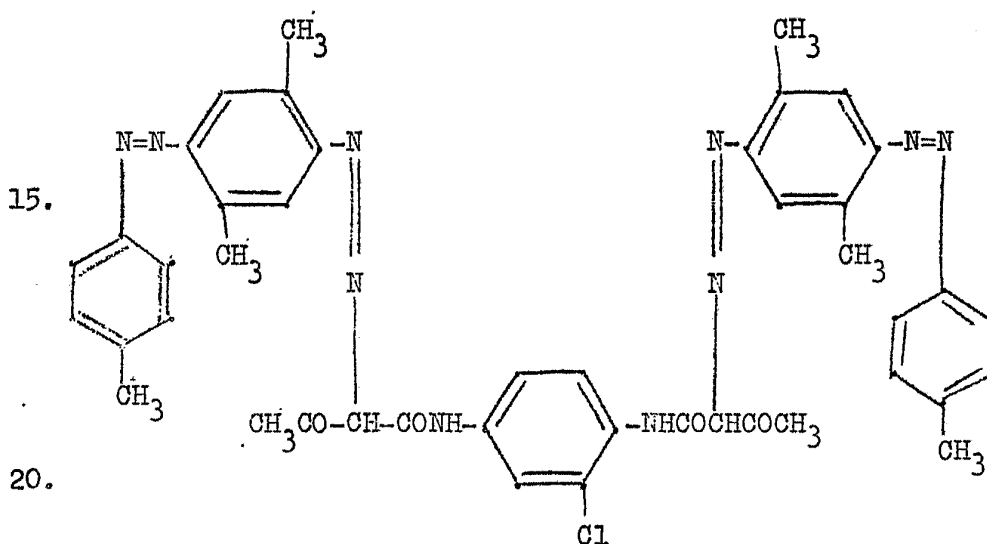
Se disuelven en caliente 25 partes de 4-amino-2,5,4'-trimetilazobenceno en 100 partes de ácido acético glacial y, agitando, se hace afluir esta solución a una solución de 50 partes de ácido clorhídrico concentrado y 10 partes de la sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico en 100 partes de agua con hielo. Luego se diazoa a 0-5° con 50 partes de solución 4 N de nitrito sódico y se clarifica por filtración.

Por otro lado, se disuelven 31,1 partes de 2-cloro-1,4-bis-acetoacetilaminobenceno en una mezcla de 22 partes de lejía de sosa cáustica al 40 % y 800 partes de agua. y se clarifica por filtración.

Ambas soluciones, si es preciso después de diluirlas con agua, se aportan continuamente a una tobera mezcladora, en la que se produce una copulación inmediata de los componentes. Mediante la regulación de la llegada de las so-



- luciones se cuida de que el pH en la tobera mezcladora se halle entre 4,5 y 5,5. La temperatura debe ser de unos 30°. Este ajuste puede efectuarse por adición de agua a las soluciones de los componentes. Se filtra la suspensión de colorante originada y se lava el residuo del filtro. Luego se deslía éste con 1800 partes de o-diclorobenceno, se calienta hasta 100° y se filtra en caliente. El residuo del filtro se lava primeramente con éter monometílico de etilenglicol, luego con metanol y finalmente con agua y se seca en vacío, a 70°. El colorante amarillo así obtenido corresponde a la fórmula



En la estampación, este colorante da estampados amarillos puros y fuertes.

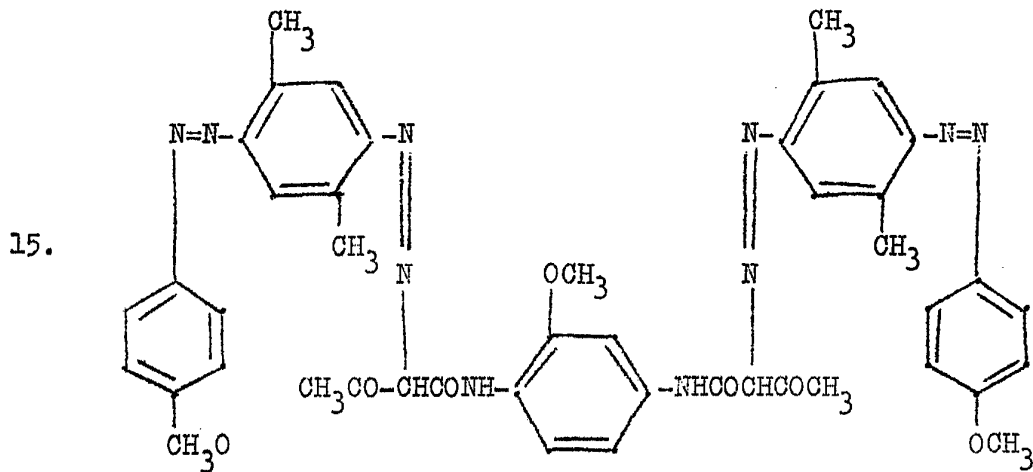
EJEMPLO 71

25. A 30°, se suspenden en 200 partes de diclorobenceno y 30 partes de ácido acético glacial 5,2 partes de 4-amino-2,5-dimetil-4'-metoxi-azobenceno y 3,1 partes de 2-metoxi-1,4-aceto-acetilaminobenceno. Después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, se añaden a gotas y en



el curso de 15 minutos 2,5 partes de nitrito de butilo terciario en 50 cc de diclorobenceno, con lo cual la temperatura sube hasta 40° C y el pigmento empieza a formarse.

- A continuación se agita por dos horas a 40-50°C y por 10 horas a 130-140°C. El colorante asume así una forma cristalina uniforme. Se filtra a 140° C, se lava con diclorobenceno caliente, se expulsa el diclorobenceno por medio de metanol y por último se lava con agua caliente. Después de secar, se obtienen 6,0 partes de un colorante anaranjado, de la fórmula



20.

El pigmento así preparado se presta admirablemente para componer tintas de buena fluencia para las artes gráficas y da impresiones anaranjadas puras, muy intensas y de buen brillo y transparencia.

25.

#### EJEMPLO 72

En una trituradora Engelsmann se tritura finamente 1,00 g del pigmento preparado según el Ejemplo 2 con 4,00 g de barniz para imprenta, de la composición:  
29,4 % de aceite de linaza / aceite de linaza cocido



(300 poises)

67,2 % de aceite de linaza / aceite de linaza cocido

(20 poises)

2,1 % de octoato de cobalto (8 % de Co) y

5. 1,3 % de octoato de plomo (24 % de Pb).

Con esto y valiéndose de un clisé se imprime por el procedimiento de imprenta sobre papel couché en la proporción de 1 g/m<sup>2</sup>. Se obtiene un tono anaranjado puro y fuerte, de buena transparencia y buen brillo. En la tricromía y la tetracromía se logran por sobreposición al azul tonos verdes muy brillantes.

10.

Este pigmento sirve también para otros procedimientos de impresión, como bajorrelieve, offset, flexo, etc. y da en ellos igualmente muy buenos resultados.

15.

#### EJEMPLO 73

Se mezclan 0,6 g del pigmento preparado según el Ejemplo 9 con 67 g de cloruro de polivinilo, 33 g de ftalato de dioctilo, 2 g de dilaurato de dibutil-estaño y 2 g de dióxido de titanio y se trabaja la mezcla en una calandria, a 160° C y durante 15 minutos, para formar una hoja delgada. La tintura anaranjada que así se obtiene es de colorido intenso y sólida a la luz y a la migración.

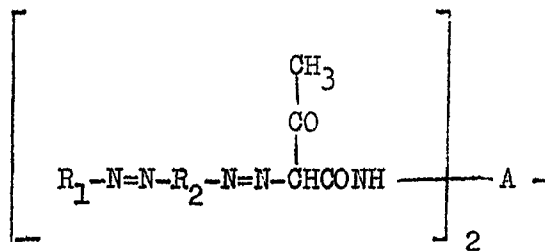
20.

#### REIVINDICACIONES

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 9025/73 del 21 de junio de 1973.

25.

1.- Procedimiento para la preparación de pigmentos tetrakisazoicos, de la fórmula

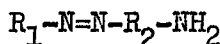


5. donde

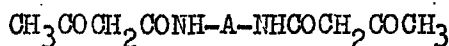
A, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan un radical bencénico o naftalínico,

aptos para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto, caracterizado por copularse, en la proporción

10. molar de 2:1, un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula



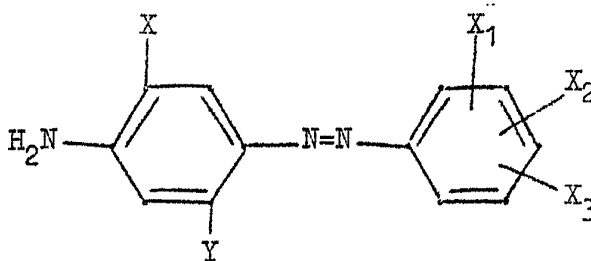
con un derivado bis-acetoacetilamínico de la fórmula



15. en cuyas fórmulas los substituyentes tienen el mismo significado expresado antes.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en calidad de componente diazoico se parte de una amina de la fórmula

20.



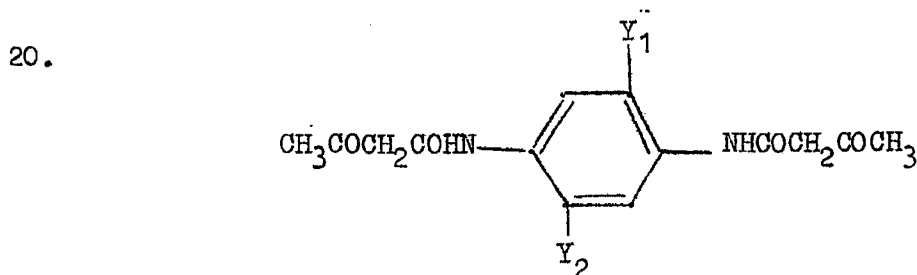
25.

donde

X significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de nitro o éster carboxílico;



- Y significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono;
5.  $X_1$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alquil-, alcoxi- o alcanoil-amino con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de nitro, ciano, trifluorometilo o éster carboxílico o un grupo de fenoxilo o aroilamino;
10. y
- $X_2$  y  $X_3$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o grupos de nitro, trifluorometilo o éster carboxílico.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en calidad de componente de copulación, se utiliza una bis-acetoacetil-fenilendiamina de la fórmula



25. donde
- $Y_1$  o  $Y_2$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupos de nitro, ciano o trifluorometilo o grupos de alcoxicarbo-

A handwritten signature in the bottom left corner, consisting of stylized, cursive letters.



nilo con 2 a 6 átomos de carbono.

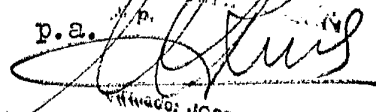
4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse ulteriormente con un disolvente orgánico el pigmento tetrakisazoico obtenido, en la fase reaccional.

5.- Procedimiento para la preparación de pigmentos tetrakisazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 JUN 1974

P. a. p.

  
Firmado: JOSE L. MORA

