



Inventor: COQB

PATENTE  
DE  
INVENCION

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

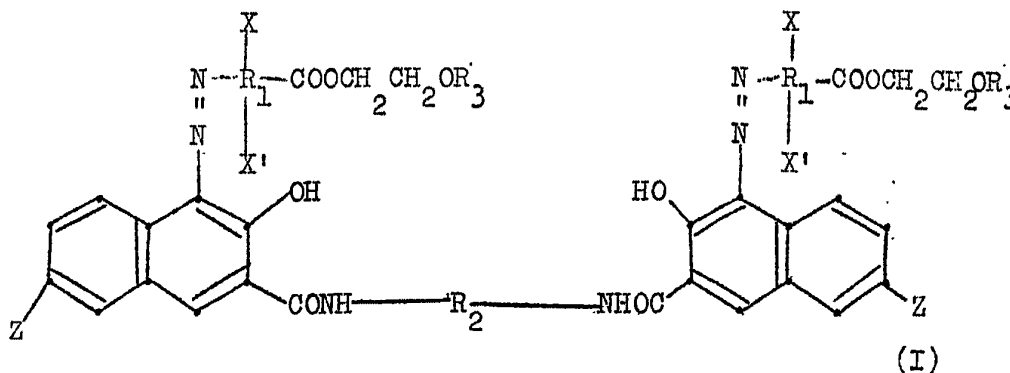
= . =

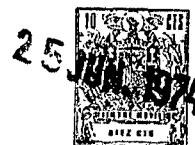
MEMORIA DESCRIPTIVA

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

5.

10.

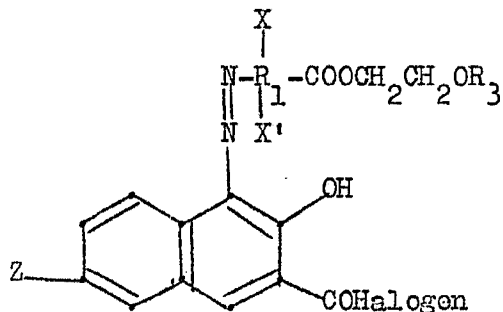




donde

- $R_1$  significa un radical bencénico;  
 $R_2$  significa un radical aromático;  
 $X$  y  $X'$  significan átomos de hidrógeno o de cloro,
5. grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono o grupos de ariloxilo, eventual- mente substituído (por ejemplo, por átomos de halógeno o por grupos de alquilo o alcoxilo de 1 a 6 átomos de carbono);
10.  $R_3$  significa un grupo alquílico de 1 a 6 átomos de carbono o un radical arílico (por ejemplo, un radical bencénico, eventualmente substi- tuído por átomos de cloro o por grupos de metilo o metoxilo);
15. y  
 $Z$  significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo nitro o un grupo ciano,
- si
20. a) se condensa un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

25.



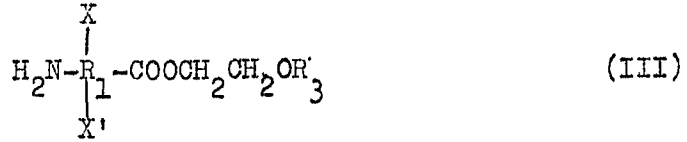
(II)



con una diamina aromática, en la relación molar de 2:1,  
o bien

b) se copula un compuesto diazoico o diazoamínico  
de una mina de la fórmula

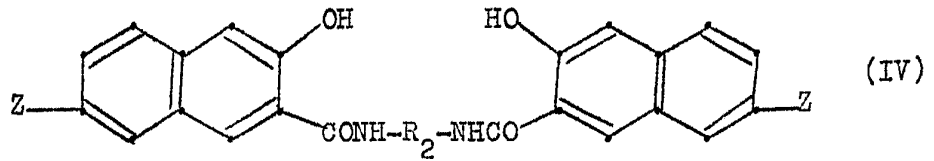
5.



10.

con una arilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la  
fórmula

15.



en la relación molar de 2:1.

20.

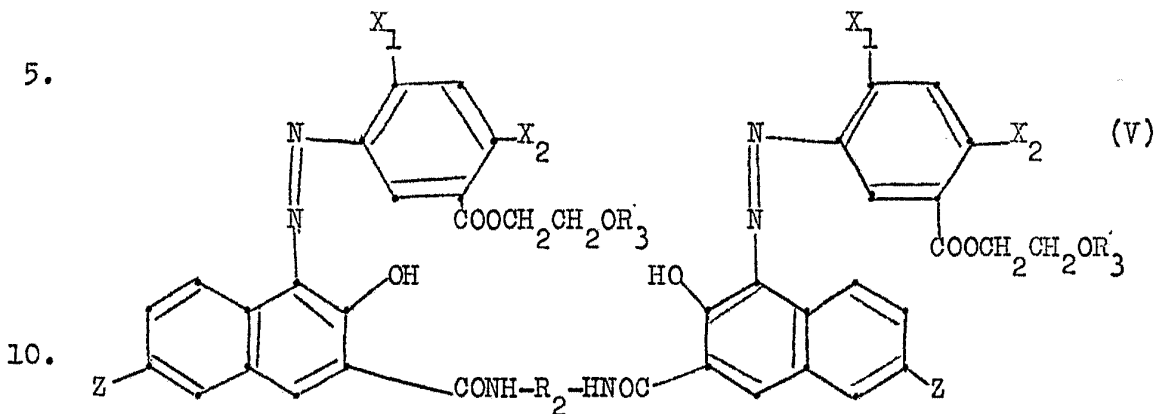
Dado que los colorantes a que se refiere  
este invento son pigmentos, quedan excluidos, como es  
lógico, los grupos hidrosolubilizantes, y en particular  
los grupos hidrosolubilizantes ácidos, como los grupos  
de ácido sulfónico o ácido carboxílico.

25.

Tienen interés especial los pigmentos diazoicos de la fórmula



25 JUN 1974



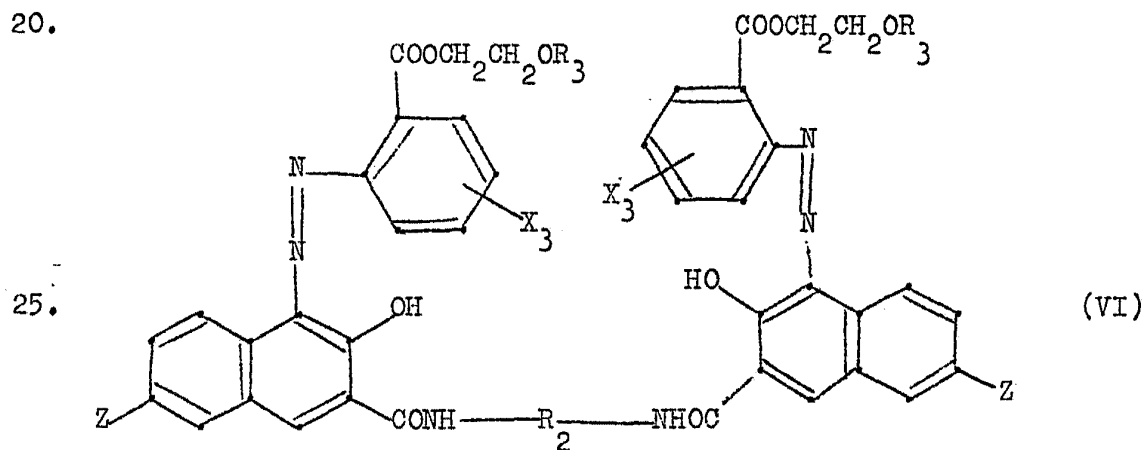
donde

$R_2$ ,  $R_3$  y  $Z$  presentan el mismo significado que antes,  
mientras que

15.

$X_1$  y  $X_2$  significan átomos de hidrógeno o de cloro o  
grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 6 átomos  
de carbono,

o los de la fórmula





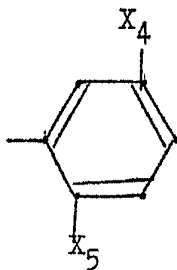
donde

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y Z presentan el mismo significado que antes, mientras que

X<sub>3</sub> significa un átomo de hidrógeno o de cloro.

- 5. En las fórmulas (V) y (VI), R<sub>2</sub> designa preferentemente un radical fenilénico, en particular uno de la fórmula

10.



(VII)

donde

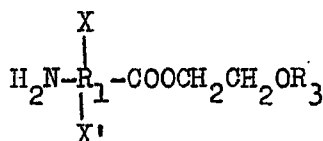
15.

X<sub>4</sub> y X<sub>5</sub> significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono o grupos de ciano o trifluorometilo.

20.

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico que forman la base de los haluros de ácido que se han de utilizar según este invento se obtienen por copulación de una amina diazoadada de la fórmula

25.



(VIII)

donde

R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, X y X' tienen el significado ya expuesto antes,

25  
JUN 15 1974  
REC 214

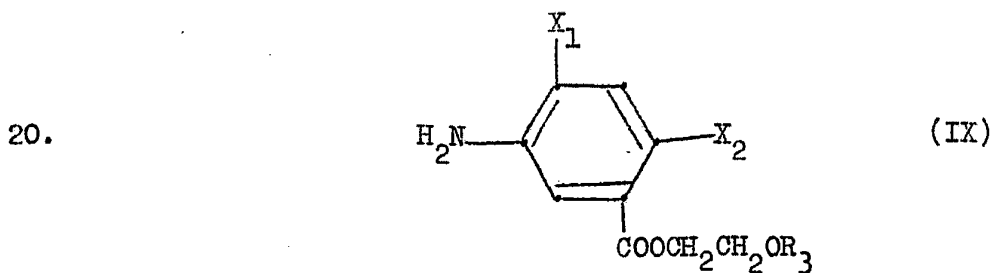
con ácido 2,3-hidroxinaftoico o uno de sus derivados substituídos en la posición 6 por un átomo de halógeno o un grupo de nitro, ciano o alcoxilo.

5. Las aminas de la fórmula VIII pueden obtenerse, según procedimientos conocidos, mediante condensación de un cloruro de ácido nitrobencencarboxílico de la fórmula

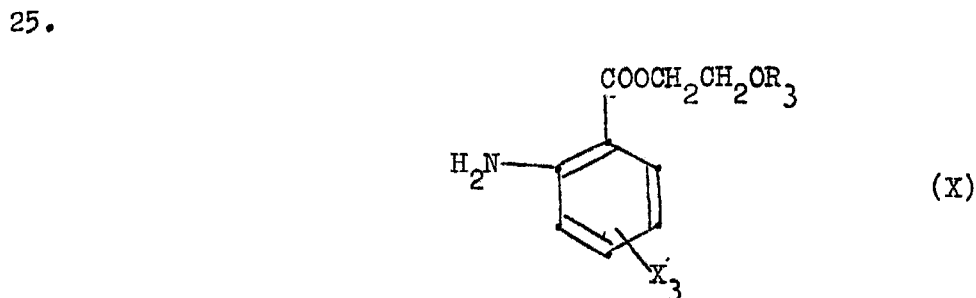


con un semiéter etilenglicólico de la fórmula  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_3$  y reducción del éster nitrobencencarboxílico resultante, preferentemente por vía catalítica.

15. Presentan interés particular como componentes diazoicos las aminas de la fórmula



o las de la fórmula





(En estas fórmulas IX y X, los símbolos  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $R_3$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes).

Como ejemplos de aminas de la fórmula (VIII) merecen mención:

5. el éster beta-etoxietílico del ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico
- el éster beta-metoxietílico del ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico
- el éster beta-propiloxietílico del ácido 1-amino-2-
10. -cloro-5-carboxílico
- el éster beta-isopropiloxietílico del ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico
- el éster beta-butiloxietílico del ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico
15. el éster beta-aliloxietílico del ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico
- el éster beta-hexiloxietílico del ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico
- el éster beta-fenoxietílico del ácido 1-amino-2-cloro-5-carboxílico
20. el éster beta-metoxietílico del ácido 1-amino-2,4-dicloro-5-carboxílico
- el éster beta-etoxietílico del ácido 1-amino-2,4-dicloro-5-carboxílico
25. el éster beta-isopropiloxietílico del ácido 1-amino-2,4-dicloro-5-carboxílico
- el éster beta-fenoxietílico del ácido 1-amino-2,4-dicloro-5-carboxílico
- el éster beta-hexiloxietílico del ácido 1-amino-2,4-dicloro-5-carboxílico



- el éster beta-propiloxietílico del ácido l-amino-2,4-  
-dicloro-5-carboxílico
- el éster beta-aliloxietílico del ácido l-amino-2,4-  
-dicloro-5-carboxílico
5. el éster beta-metoxietílico del ácido l-amino-3-car-  
boxílico
- el éster beta-etoxietílico del ácido l-amino-3-car-  
boxílico
- el éster beta-fenoxietílico del ácido l-amino-3-car-  
boxílico
10. el éster beta-etoxietílico del ácido l-amino-4-cloro-  
-5-carboxílico
- el éster beta-metoxietílico del ácido l-amino-3-cloro-  
-4-carboxílico
15. el éster beta-etoxietílico del ácido l-amino-3-cloro-  
-6-carboxílico
- el éster beta-etoxietílico del ácido l-amino-4-cloro-  
-6-carboxílico
- el éster beta-etoxietílico del ácido l-amino-4-car-  
boxílico
20. el éster beta-fenoxietílico del ácido l-amino-4-car-  
boxílico
- el éster beta-metoxietílico del ácido l-amino-2-metoxi-  
-5-carboxílico
25. el éster beta-etoxietílico del ácido l-amino- -metoxi-  
-5-carboxílico
- el éster beta-fenoxietílico del ácido l-amino-2-metoxi-  
-5-carboxílico



- el éster beta-metoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- el éster beta-etoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- 5. el éster beta-fenoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- el éster beta-4'-clorofenoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- el éster beta-4'-metilfenoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- 10. el éster beta-4'-metoxifenoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- el éster beta-2'-clorofenoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- 15. el éster beta-2'-metilfenoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- el éster 5-cloro-beta-fenoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- el éster 5-cloro-beta-etoxietílico del ácido l-amino-2-carboxílico
- 20. el éster beta-etoxietílico del ácido l-amino-2-metil-5-carboxílico
- el éster beta-metoxietílico del ácido l-amino-2-metil-5-carboxílico
- 25. el éster beta-isopropiletílico del ácido l-amino-2-metil-5-carboxílico
- el éster beta-fenoxi-etílico del ácido l-amino-2-metil-5-carboxílico
- el éster beta-metoxietílico del ácido l-amino-2-metil-4-carboxílico



el éster beta-etoxietílico del ácido 1-amino-2-metil-  
-4-carboxílico

el éster beta-fenoxietílico del ácido 1-amino-2-metil-  
-4-carboxílico

5. el éster beta-fenoxietílico del ácido 1-amino-4-metil-  
-2-carboxílico y

el éster beta-etoxietílico del ácido 1-amino-4-metil-  
-2-carboxílico.

Los ácidos carboxílicos de colorante azoico

10. así obtenidos se tratan con agentes capacitados para  
convertir los ácidos carboxílicos en sus haluros (por  
ejemplo, en los cloruros o los bromuros); así, en par-  
ticular, con haluros de fósforo, como el pentacloruro  
de fósforo o el tricloruro o pentabromuro de fósforo,

15. o con oxihaluros de fósforo, y preferentemente con cloruro  
de tionilo.

El tratamiento con tales agentes halogena-  
dores de ácido se realiza convenientemente en disol-  
ventes orgánicos indiferentes, como dimetilformamida,  
20. clorobencenos (por ejemplo, mono- o di-clorobenceno),  
tolueno, xileno o nitrobenzeno, en el caso de los cinco  
últimos eventualmente con adición de dimetilformamida.

Para la preparación de los haluros de ácido  
carboxílico es por lo general conveniente secar previa-  
25. mente los compuestos azoicos preparados en medio acuoso  
o bien descargarlos del agua acetótrópicamente por calenta-  
miento en un disolvente orgánico. El secado acetótró-  
pico puede realizarse, si se quiere, inmediatamente  
antes del tratamiento con los agentes halogenadores de



donde

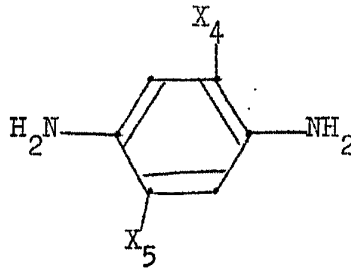
$R_3$  y  $Z$  tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

mientras que

- 5.  $X_3$  significa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo de metilo.

Según el procedimiento aquí expuesto, los haluros de ácido monocarboxílico de la fórmula II se condensan en la relación molar de 2:1 con arilendiaminas, de preferencia fenilendiaminas o diaminodifenileno. Se emplean preferentemente los 1,4-diaminobencenos de la fórmula

- 15.



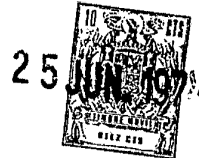
donde

- 20.  $X_4$  y  $X_5$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono o grupos de ciano o trifluorometilo.

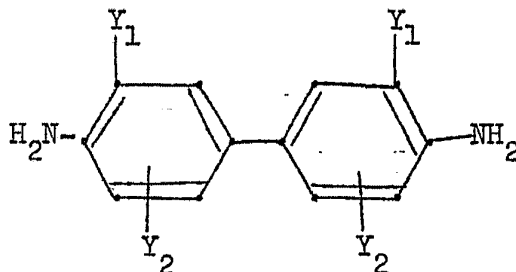
Se logran igualmente colorantes muy buenos

- 25. con aminas de la serie difenilónica, en particular las de la fórmula





5.



donde los símbolos

10.  $Y_1$  e  $Y_2$  significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono o grupos de alcoxicarbonilo.

Como ejemplos merecen citarse:

15. el 1,4-diaminobenceno  
el 1,4-diamino-2-clorobenceno  
el 1,4-diamino-2-bromobenceno  
el 1,4-diamino-2,5-diclorobenceno  
el 1,4-diamino-2-metilbenceno  
el 1,4-diamino-2,5-dimetilbenceno  
20. el 1,4-diamino-2-metoxibenceno  
el 1,4-diamino-2,5-dimetoxibenceno  
el 1,4-diamino-2,5-dietoxibenceno  
la 2-ciano-1,4-fenilendiamina  
la 2-trifluorometil-1,4-fenilendiamina  
25. la 2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina  
la 2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina  
la 2-metil-5-metoxi-1,4-fenilendiamina  
el 4,4'-diaminodifenilo  
el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo  
el 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo



- el 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo
- el 2,2'-dimetoxi-5,5'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo
- el 3,3',5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo
- el 2,2',5,5'-tetracloro-4,4'-diaminodifenilo
- 5. el 3,3'-dicloro-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo
- el 2,2'-dicloro-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo
- el éster dimetílico de ácido 4,4'-diamino-difenil-3,3'-  
-dicarboxílico
- el 2-metilsulfon-1,4-diaminobenceno
- 10. el 1,3-diaminobenceno
- el 1,3-diamino-4-clorobenceno
- el 1,3-diamino-4-metilbenceno
- el 1,3-diamino-4,6-diclorobenceno
- el 2-(4'-metilfenilsulfon)-1,4-diaminobenceno
- 15. la 1,5-diamino-naftalina
- la 1,4-diamino-naftalina
- el éter 4,4'-diamino-difenílico
- la 4,4'-diamino-difenilcetona
- la 4,4'-diamino-difenilsulfona
- 20. la 3,3'-diamino-4,4'-dimetil-difenilsulfona
- el 4,4'-diamino-difenilmetano
- el 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-difenilmetano
- el sulfuro de 4,4'-diamino-difenilo
- la 4,4'-diamino-difenil-urea
- 25. el 4,4'-diamino-difenil-estilbeno
- el óxido de 2,7-diamino-difenileno
- el 2,7-diamino-fluoreno
- la 2,7-diamino-fluorenona
- el 2,7-diamino-carbazol

25 MAY 1974



el 3,6-diamino-carbazol y

el 1,4-diamino-2-carbometoxibenceno.

- La condensación entre los haluros de ácido carboxílico del tipo indicado antes y las aminas se realiza convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones, la condensación se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad, aún a temperaturas que se hallan en el intervalo de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobencono y similares. Para acelerar la reacción, se recomienda en general emplear un agente aceptor de ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se consiguen con muy buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente segregar antes los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos; pero en muchos casos puede renunciarse sin perjuicio a la segregación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.
5. realiza convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones, la condensación se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad, aún a temperaturas que se hallan en el intervalo de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobencono y similares. Para acelerar la reacción, se recomienda en general emplear un agente aceptor de ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se consiguen con muy buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente segregar antes los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos; pero en muchos casos puede renunciarse sin perjuicio a la segregación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.
10. realiza convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones, la condensación se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad, aún a temperaturas que se hallan en el intervalo de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobencono y similares. Para acelerar la reacción, se recomienda en general emplear un agente aceptor de ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se consiguen con muy buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente segregar antes los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos; pero en muchos casos puede renunciarse sin perjuicio a la segregación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.
15. realiza convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones, la condensación se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad, aún a temperaturas que se hallan en el intervalo de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobencono y similares. Para acelerar la reacción, se recomienda en general emplear un agente aceptor de ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se consiguen con muy buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente segregar antes los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos; pero en muchos casos puede renunciarse sin perjuicio a la segregación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.
20. realiza convenientemente en medio anhidro. En estas condiciones, la condensación se desarrolla por lo general con sorprendente facilidad, aún a temperaturas que se hallan en el intervalo de ebullición de los disolventes orgánicos normales, como el tolueno, el monoclorobenceno, el diclorobenceno, el triclorobenceno, el nitrobencono y similares. Para acelerar la reacción, se recomienda en general emplear un agente aceptor de ácido, como el acetato sódico anhidro o la piridina. Los colorantes obtenidos son en parte cristalinos y en parte amorfos y la mayoría de las veces se consiguen con muy buen rendimiento y en estado puro. Es conveniente segregar antes los cloruros de ácido obtenidos de los ácidos carboxílicos; pero en muchos casos puede renunciarse sin perjuicio a la segregación de los cloruros de ácido y efectuarse la condensación a continuación inmediata de la preparación de los cloruros de ácido carboxílico.

- Según una variante modificada del procedimiento de este invento, se llega a los nuevos colorantes si se copula, en la relación molar de 2:1, un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula III con una arilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula IV.
25. según una variante modificada del procedimiento de este invento, se llega a los nuevos colorantes si se copula, en la relación molar de 2:1, un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula III con una arilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula IV.

Las arilidas de ácido 2,3-hidroxinaftoico



necesarias para este fin son preparables, según método ya conocido, a partir de un ácido 2,3-hidroxinaftoico, eventualmente substituído en la posición 6, y una arilendiamina, en medio anhidro (como tolueno, xileno, clorobenceno, etc.), con influencia de un agente de condensación (como el tricloruro de fósforo).


- La copulación se desarrolla por adición gradual de la solución alcalinoacuosa del componente de copulación a la solución ácida de la sal de diazonio.
10. La cantidad de hidróxido alcalino que se ha de emplear para la solución del componente de copulación se mide de conveniencia tal que baste para la neutralización del ácido mineral que se desprende de la sal de diazonio durante la copulación. La copulación se efectúa convenientemente con un pH de 4 a 6. El pH se ajusta ventajosamente por adición de un tampón o amortiguador. En calidad de amortiguadores están indicadas, por ejemplo, las sales, en particular las sales alcalinas, del ácido fórmico, del ácido fosfórico o especialmente del ácido acético. La solución alcalina del componente de copulación contiene de conveniencia un agente humectante, dispersante o emulgente; por ejemplo, un sulfonato de aralquilo, como el sulfonato de dodecíl-benceno, o la sal sódica del ácido 1,1'-naftilmetan-sulfónico, productos de policondensación de óxidos de alquileo, como el producto de la acción de óxido de etileno sobre para-octilfenol terciario, y ésteres alquílicos de sulforricinooleatos, por ejemplo el sulforriciniolcato de n-butilo. La dispersión del
- 15.
- 20.
- 25.



- componente de copulación puede contener también con ventaja coloides protectores (por ejemplo, metilcelulosa) o pequeñas cantidades de disolventes orgánicos inertes, insolubles en agua o difícilmente solubles en ella, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, eventualmente halogenados o nitrados, como el benceno, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, los diclorobencenos o el nitrobenceno, lo mismo que halohidrocarburos alifáticos, como por ejemplo el tetracloruro de carbono o el tricloroetileno, y disolventes orgánicos miscibles con el agua, como acetona, éter monometílico de glicol, metiletilcetona, metanol, etanol o isopropanol.
- 5.
- 10.

- La copulación puede efectuarse también ventajosamente combinando de manera continua una solución ácida de la sal de diazonio con una solución alcalina del componente de copulación, en una tobera mezcladora, lo que hace que se produzca una copulación inmediata de los componentes. Hay que cuidar de que el componente diazoico y el componente de copulación se hallen en cantidades equimoleculares en la tobera mezcladora, aunque un pequeño exceso del componente de copulación resulta ventajoso. Esto se consigue de la manera más sencilla regulando el pH del líquido en la tobera mezcladora. También hay que procurar por una intensa turbulencia de ambas soluciones en la tobera mezcladora. La dispersión de colorante que se origina se extrae constantemente de la tobera mezcladora y el colorante se separa por filtración.
- 15.
- 20.
- 25.

25 JUN 1957



La copulación puede efectuarse también calentando, preferentemente en presencia de un ácido, un compuesto diazoamínico de la amina de la fórmula III con un nafteno de la fórmula IV en un disolvente orgánico (eventualmente, en un disolvente orgánico-acuoso).

Las arildiazoamidas que se han de utilizar según este procedimiento se obtienen por procedimiento conocido, mediante condensación de una sal de arildiazonio 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, el ácido metilaminoacético, el ácido butilaminoacético, el ácido aminoetansulfónico, el ácido metilaminoetansulfónico, el ácido guaniletansulfónico, el ácido beta-aminoetil-sulfúrico; aminas alicíclicas, como la ciclohexilamina, la N-metilciclohexilamina y la diciticlohexilamina; 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-aminonaftalin-4-sulfónico y el ácido 1-aminonaftalin-2,4-disulfónico; aminas heterocíclicas, como la piperidina, la morfolina, la pirrolidina y el dihidroindol; y, por último, también la cianamida sódica o la dicianidamida.



- Por lo general los compuestos diazoamínicos resultantes son difícilmente solubles en agua fría y pueden separarse en forma cristalizada del medio reaccional, eventualmente después de salificación. En muchos casos, pueden emplearse para la transformación ulterior las tortas húmedas que salen de la prensa. En casos individuales puede resultar conveniente deshidratar las diazoamidas antes de la reacción, por secado en vacío, o, después de suspender en un disolvente la torta húmeda procedente de la prensa, excluir el agua por destilación azeotrópica.
- 5.
- 10.

- La copulación del compuesto diazoamínico con el nafteno se efectúa en un disolvente orgánico; por ejemplo, en clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenzeno, piridina, etilenglicol, éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, dimetilformamida, ácido fórmico o ácido acético. Si se emplean disolventes que sean miscibles con el agua, no es necesario emplear en forma anhidra los compuestos diazoamínicos; pueden emplearse, por ejemplo, las tortas húmedas de agua procedentes 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, de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético.
- 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 ra-



pidez y de manera completa.

- Gracias a su insolubilidad, los pigmentos obtenidos pueden aislarse de las mezclas reaccionales por filtración. Dado que los productos secundarios quedan en la solución, los pigmentos resultantes aparecen con extraordinaria pureza. Para los pigmentos que se obtienen por la vía de la copulación acuosa, está indicado un tratamiento ulterior con disolventes orgánicos. Otras ventajas más del procedimiento de este invento son el gran rendimiento, la forma favorable para la técnica de la pigmentación y la constancia de las propiedades de los pigmentos que se obtienen.
- Los pigmentos obtenibles por este procedimiento pueden, a causa de sus propiedades favorables, emplearse para las más diversas aplicaciones pigmentarias; por ejemplo, en forma finamente dividida, para teñir seda artificial y viscosa o éteres y ésteres de celulosa, o superpoliamidas y superpoliuretanos o poliésteres en la masa para hilar, lo mismo que para la preparación de barnices coloreados o formadores coloreados de barnices, soluciones o productos a base de acetilcelulosa, nitrocelulosa, resinas naturales o artificiales, como las resinas de polimerización o las resinas de condensación, (por ejemplo, aminoplastos), resinas alquídicas, fenoplastos, poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno y el poliacrilonitrilo), goma, caseína, silicona y resinas de silicona. Pueden además
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

25 JUN 62



emplearse con ventaja para la fabricación de tintas de impresión, lápices de colores, preparados cosméticos o placas de laminación.

5. Los colorantes obtenidos se distinguen por extraordinarias propiedades de solidez, en particular solidez a la intemperie, a la luz, a la migración y al sobrelaqueado, y además por buena estabilidad frente al calor. Comparados a los ésteres etílicos correspondientes, los nuevos productos aquí revelados que presen-
10. tan en el componente diazoico un grupo de éster alquiloxtético (y en particular ariloxietílico) se distinguen por mejor termoestabilidad en la poliamida, el poliéster y el polipropileno.

15. 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.

Ejemplo 1

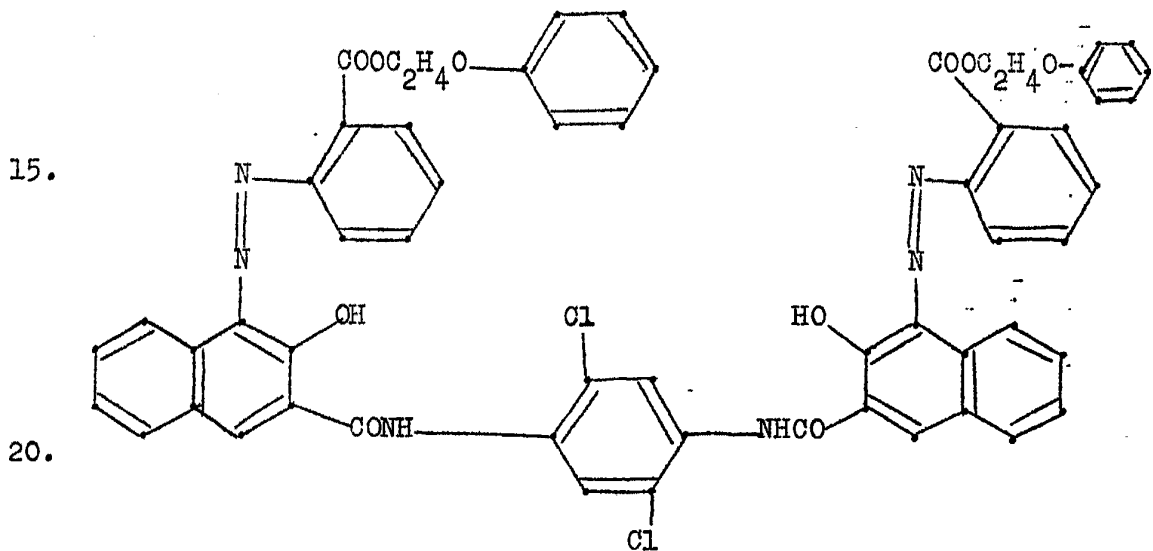
20. Se calientan a temperatura de 55 a 60° durante 10 horas, en 120 partes de benceno, 4 partes de dimetilformamida y 9,8 partes de cloruro de tionilo, 23 partes del ácido monocarboxílico de colorante, seco, obtenido por copulación acidoacética de éster beta-fenoxietílico de ácido antranílico, diazoado, y ácido
25. 2,3-hidroxinaftoico.

Se deja luego enfriar, se separa por filtración el cloruro carboxílico de colorante cristalizado uniformemente, se le lava con un poco de benceno y se le seca en vacío a temperatura de 30 a 40°. Se obtienen 21,6



partes (91 % de la teoría).

5. 20 partes de este cloruro carboxílico de colorante se calientan a 140-145° junto con 3,55 partes de 2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina y 3,2 partes de piridina en 500 partes de o-diclorobenceno, durante 12 horas. Luego se separa por filtración a 90° el pigmento formado y se le lava con o-diclorobenceno caliente, luego con metanol y por último con agua. Después de secar en vacío a 80-90°, se obtienen 18,0 partes de un pigmento rojo de grano suave. Este pigmento corresponde a la fórmula
- 10.



25. y tiñe los materiales sintéticos, como el cloruro de polivinilo, lo mismo que los barnices o las lacas, en tonos rojos brillantes, de excelente solidez a la migración, al sobrelaqueado y a la luz.

Ejemplo 2

Se calientan a 55°-60° durante 10 horas

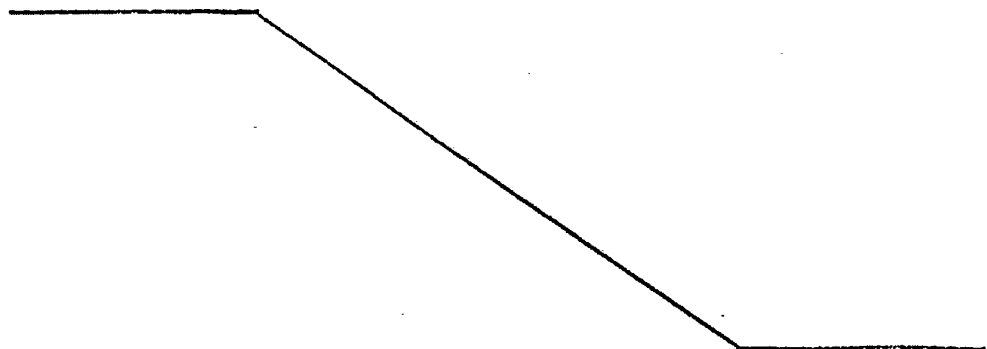
25 JUN 1957



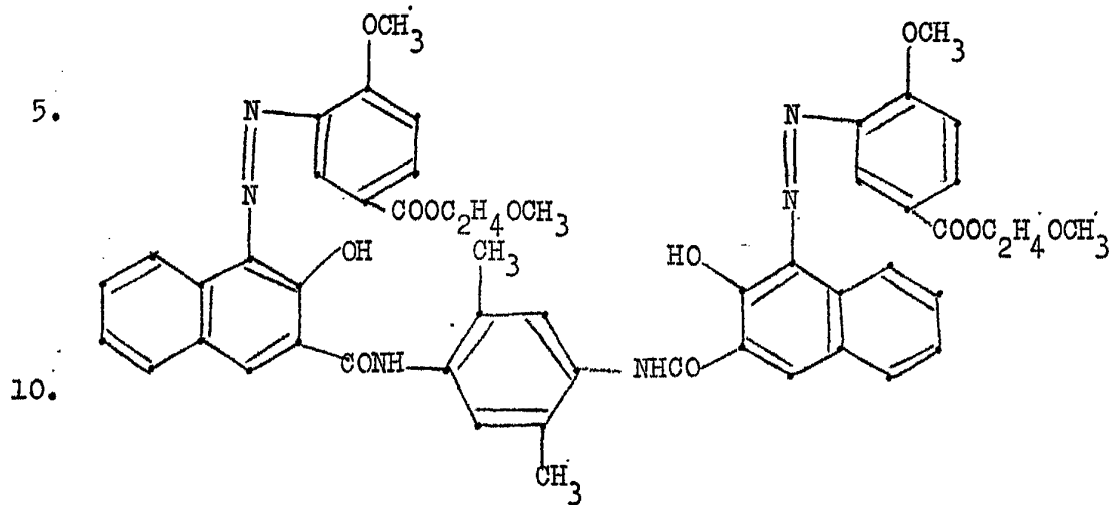
en 350 partes de benceno, 4 partes de dimetilformamida y 9,8 partes de cloruro de tionilo 22 partes del ácido monocarboxílico de colorante, seco, obtenido por copulaci6n acidoacética de éster beta-metoxietílico de ácido 3-amino-4-metoxibenzoico diazoado y ácido 2,3-hidroxi-naftoico.

5. Se deja luego enfriar, se separa por filtraci6n el cloruro carboxílico de colorante, cristalizado uniformemente, se le lava con un poco de benceno y se le seca en vacío a temperatura de 40° a 50°. Se obtienen 20,6 partes (92 % de la teoría) del cloruro carboxílico de colorante.

10. 2,3 partes de este cloruro carboxílico de colorante se calientan a 140-145° durante 12 horas con 0,35 partes de 2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina, en 100 partes de o-diclorobenceno. Luego se separa por filtraci6n a 90° el pigmento formado y se le lava con o-diclorobenceno caliente, luego con metanol y por último con agua. Después de secar en vacío a temperatura de 80 a 90°, se obtienen 1,8 partes de un pigmento rojo de grano suave. Este pigmento corresponde a la fórmula



25 JUN



15.

y tinte los materiales sintéticos, como el cloruro de polivinilo, lo mismo que los barnices o las lacas, en tonos rojorazados brillantes, de excelente solidez a la migración, al sobrelaqueado y a la luz.

Ejemplo 3

20.

Se agitan en 150 partes de clorobenceno que contienen 3,5 partes de dimetilformamida 21,5 partes del colorante monoazoico obtenido por copulación de éster beta-metoxietílico de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico, diazoado, con ácido 2,3-hidroxinaftoico.

25.

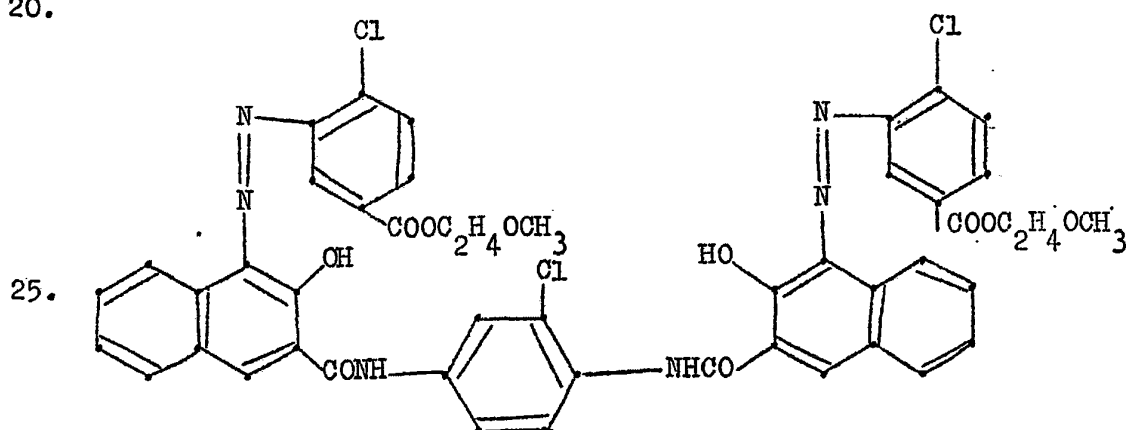
Se instilan luego 9,0 partes de cloruro de tionilo, a 40-45°, y a continuación se calienta a 55-60° durante 10 horas. Después se deja enfriar, se separa por filtración el cloruro precipitado de ácido carboxílico de colorante azoico, se lava el residuo del filtro consecutivamente con benceno y éter de petróleo



y se seca en vacío a 40-50°. Se obtienen 17,0 partes del cloruro carboxílico de colorante azoico.

5. 1,9 partes del cloruro de ácido así preparado se agitan con 50 partes de o-diclorobenceno y se tratan a 60° con una solución de 0,29 partes de 2-cloro-1,4-fenilendiamina en 60 partes de o-diclorobenceno y 0,2 partes de piridina. Agitando, se calienta durante 8 horas a 140-145°. Se separa por succión a 100° el pigmento uniformemente cristalizado y se le lava con
10. o-diclorobenceno caliente, a continuación con metanol y luego con agua. Después de secar en vacío a 90-100°, se obtienen 1,7 partes de un pigmento rojo de grano suave, que tiñe el material sintético (como el cloruro de polivinilo) y los barnices o lacas en tonos rojos brillantes de excelente solidez a la migración, al sobrelaqueado y a la luz. El nuevo colorante pigmentario tiene la fórmula estructural siguiente:

20.





En la tabla que sigue se describen otros derivados ácidoamídicos de colorantes azoicos, los cuales se obtienen si, siguiendo las indicaciones anteriores, se condensan 2 moléculas del cloruro de ácido de colorante azoico a base del componente diazoico mencionado en la columna I y del componente de copulación mencionado en la columna II con 1 mol de la diamina mencionada en la columna III. La columna IV designa el colorido de una hoja de cloruro de polivinilo teñida con el pigmento.

10.

15.

20.

25.

	I	II	III	IV
4	éster beta-metoxietílico de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	1,4-fenilendiamina	rojo
5	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	escarlata
6	"	"	2-metil-5-cloro-1,4-fenilendiamina	rojo
7	"	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	rojo
8	"	"	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	pardo
9	"	"	2-metoxi-5-cloro-1,4-fenilendiamina	"
10	"	"	4,4'-diaminodifenilo	rojo
11	"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo	"



	I	II	III	IV	
5.	12	éster beta-metoxietílico de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo	rojo
	13	"	"	3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo	pardo
	14	"	"	3,3'-dimetoxi-6,6'-dicloro-4,4'-diaminodifenilo	rojo
10.	15	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	burdeos
	16	"	"	2,5-dietoxi-1,4-fenilendiamina	"
15.	17	éster beta-etoxietílico de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico	"	1,4-fenilendiamina	rojo
	18	"	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
20.	19	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	"
	20	"	"	2-metil-5-cloro-1,4-fenilendiamina	"
25.	21	"	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"
	22	"	"	2,5-dietoxi-1,4-fenilendiamina	pardo
	23	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	"



	I	II	III	IV	
5.	24	éster beta- -etoxietí- lico de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hi- droxinaftoico	4,4'-diaminodife- nilo	rojo
	25	"	"	3,3'-dicloro- -4,4'-diamino- -difenilo	"
10.	26	éster beta- -etoxietílico de ácido 4- amino-benzoico	"	2,5-dicloro- -1,4-fenilen- diamina	"
	27	"	"	2,5-dimetil- -1,4-fenilen- diamina	burdeos
15.	28	éster beta- -etoxietílico de ácido 4- -cloro-3-amino- benzoico	ácido 6-bro- mo-2,3-hi- droxi-naftoico	4,4-diamino- -difenilo	rojo
	29	"	ácido 6- -nitro-2,3- -hidroxi- -naftoico	"	"
20.	30	"	ácido 6- -ciano-2,3- -hidroxi- -naftoico	"	"
	31	"	ácido 6- -metoxi-2,3- -hidroxi- -naftoico	"	"
25.	32	éster beta- -fenoxietí- lico de áci- do 4-cloro- -3-amino-ben- zoico	ácido 2,3- -hidroxi- -naftoico	1,4-fenilen- diamina	"
	33	"	"	2-cloro-1,4- -fenilendia- mina	escarlata



25 JUN 1971

	I	II	III	IV	
5.	34	éster beta-fenoxietílico de ácido 4-cloro-3-amino-benzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	escarlata
	35	"	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	rojo
10.	36	"	"	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	pardo
	37	"	"	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	rojo
	38	"	"	2-ciano-1,4-fenilendiamina	escarlata
15.	39	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	pardo
	40	"	"	2-trifluorometil-1,4-fenilendiamina	rojo
	41	"	"	3,3'-diclorobencidina	escarlata
20.	42	"	"	3,3'-dicarbomoxi-bencidina	rojo
	43	"	"	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	pardo
25.	44	"	"	1,5-diaminonaftalina	rojo
	45	éster betaetoxietílico de ácido 4-metoxi-3-amino-benzoico	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	rojo



	I	II	III	IV	
5.	46	éster betaeto- xietílico de ácido 4-metoxi- -3-amino-ben- zoico	ácido 2,3-hidro- xinaftoico	2,5-dimetil- -1,4-fenilen- diamina	rojo
	47	"	"	2-cloro-5- -metil- -1,4-fenilen- diamina	"
10.	48	éster betame- toxietílico de ácido 4- -metoxi-3-a- minobenzoico	"	2-cloro-1,4- -fenilendia- mina	"
	49	"	"	2,5-dimeto- xi-1,4-fe- nilendiamina	"
15.	50	éster beta-fe- noxietílico de ácido antraní- lico	"	1,4-fenilen- diamina	"
	51	"	"	2-cloro-fe- nilendiamina	"
	52	"	"	2-cloro-5-me- til-1,4-feni- lendiamina	"
20.	53	"	"	2-cloro-5-me- toxi-1,4-fe- nilendiamina	pardo
	54	"	"	2,5-dimetil- -1,4-fenilen- diamina	"
25.	55	"	"	3,3'-dicloro- bencidina	rojo
	56	"	"	3,3'-dimetil- bencidina	"
	57	"	"	3,3'-dimeto- xibencidina	pardo

25 JUN 1974

	I	II	III	IV
5.	58 éster beta-4'- -clorofenoxie- tílico del áci- do antranílico	ácido 2,3-hidro- xinaftoico	1,4-fenilendia- mina	pardo
	59 "	"	2-cloro-1,4- -fenilendia- mina	"
	60 "	"	2-metil-1,4- -fenilendia- mina	"
10.	61 "	"	2,5-dicloro- -1,4-fenilen- diamina	rojo
	62 "	"	2-cloro-5-me- til-1,4-feni- lendiamina	"
15.	63 "	"	2-cloro-5-me- toxi-1,4-fe- nilendiamina	"
	64 "	"	2,5-dimetil- -1,4-fenilen- diamina	pardo
	65 "	"	2,5-dimetoxi- -1,4-fenilen- diamina	"
20.	66 "	"	1,5-naftilen- diamina	rojo
	67 éster beta-4'- -metilfenoxie- tílico del áci- do antranílico	"	1,4-fenilen- diamina	"
25.	68 "	"	2-cloro-5-me- til-1,4-fe- nilendiamina	pardo
	69 "	"	2-cloro-5- -metoxi-1,4- -fenilendia- mina	rojo



	I	II	III	IV	
5.	70	éster beta-4'-metilfenoxietílico del ácido antranílico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	pardo
	71	éster beta-2'-clorofenoxietílico del ácido antranílico	"	1,4-fenilendiamina	rojo
10.	72	"	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"
	73	"	"	2-metil-1,4-fenilendiamina	pardo
	74	"	"	2,5-dicloro-1,4-fenilendiamina	escarlata
15.	75	"	"	2-cloro-5-metil-1,4-fenilendiamina	pardo
	76	"	"	2-cloro-5-metoxi-1,4-fenilendiamina	"
20.	77	"	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"
	78	"	"	2,5-dimetoxi-1,4-fenilendiamina	"
25.	79	éster beta-4'-metoxifenoxietílico de ácido antranílico	"	1,4-fenilendiamina	rojo
	80	"	"	2-metoxi-1,4-fenilendiamina	pardo



5.

10.

15.

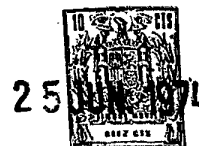
20.

25.

	I	II	III	IV
81	éster beta-fenoxietílico del ácido 4,6-dicloro-3-aminobenzoico	ácido 2,3-hidroxinaftoico	1,4-fenilendiamina	rojo
82	éster beta-fenoxietílico del ácido 4-fenoxi-3-aminobenzoico.	"	1,4-fenilendiamina	"
83	éster beta-fenoxietílico del ácido 4-cloro-1-aminobencen-2-carboxílico	"	1,4-fenilendiamina	"
84	éster beta-etoxietílico del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	"	1,3-fenilendiamina	"
85	"	"	3-cloro-1,3-fenilendiamina	"
86	éster beta-fenoxietílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico	"	1,4-fenilendiamina	"
87	"	"	2,5-dimetil-1,4-fenilendiamina	"
88	éster beta-etoxietílico del ácido 4-metil-3-aminobenzoico	"	1,4-fenilendiamina	"
89	"	"	2-cloro-1,4-fenilendiamina	"



	I	II	III	IV	
5.	90	éster beta- -etoxietíli- co del ácido 4-metil-3- -aminobenzoi- co	ácido 2,3-hidro- xinaftoico	2,5-dicloro- -1,4-fenilendia- mina	rojo
	91	"	"	2-metoxi-1,4- -fenilendia- mina	"
10.	92	"	"	2,5-dimetil- -1,4-fenilen- diamina	"
	93	"	"	2,5-dimetoxi- -1,4-fenilen- diamina	bur- deos
15.	94	éster beta- -etoxietíli- co del ácido 4-(4'-cloro- fenoxi)-3- -aminobenzoi- co	"	2,5-dimetil- -1,4-fenilen- diamina	rojo
	95	éster beta- -propiloxi- etílico del ácido 4-cloro- -3-aminoben- zoico	"	1,4-fenilen- diamina	"
20.	96	"	"	2-cloro-1,4- fenilendia- mina	"
	97	éster beta- -isopropilo- xietílico del ácido 4-cloro- -3-aminobenzoi- co	"	2,5-dimetil- -1,4-feni- lendiamina	"
25.	98	éster beta- -(4'-cloro- fenoxi)-etíli- co del ácido 4-cloro-3-ami- nobenzoico	"	"	"



	I	II	III	IV
5. 99	éster beta-(4'-cloro-fenoxi)-etílico del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	ácido 2,3-hidroxi-naftoico	1,4-fenilendiamina	rojo
100	éster beta-etoxietílico del ácido 4-cloro-3-aminobenzoico	"	óxido de 2,6-diaminodifenileno	pardo
10. 101	"	"	éter 4,4'-diaminodifenílico	escarlata
102	"	"	4,4'-diaminobenceno	pardo
103	"	"	4,4'-diaminodifenilmetano	rojo
15. 104	"	"	4-cloro-1,3-diaminobenceno	"
105	"	"	4-metil-1,3-diaminobenceno	"

Ejemplo 106

20. Se calientan a 50° en 100 partes de ácido acético glacial / agua 1:1 y 7 volúmenes de ácido clorhídrico al 30 % 5,0 partes de éster beta-etoxietílico de ácido 4-cloro-3-aminobenzoico. Luego se enfría, se diazoa con 5,3 volúmenes de solución 4 N de nitrito sódico,

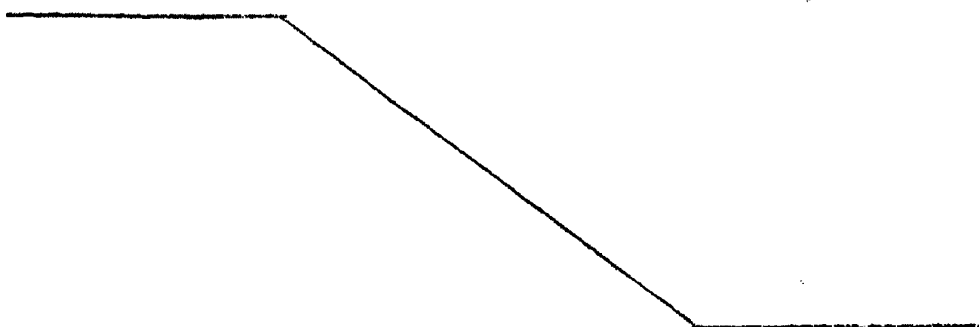
25. a 0-2° y de la manera ordinaria, y se filtra. A 0-5°, se mezclan a la solución diazoica 3,0 partes de bórax en solución acuosa.

Por otro lado, se disuelven 5,15 partes de 2-cloro-5-metoxifenil-1,4-diamida de ácido bis-(2'-hidroxinaftalin-3'-carboxílico) en 50 partes de éster



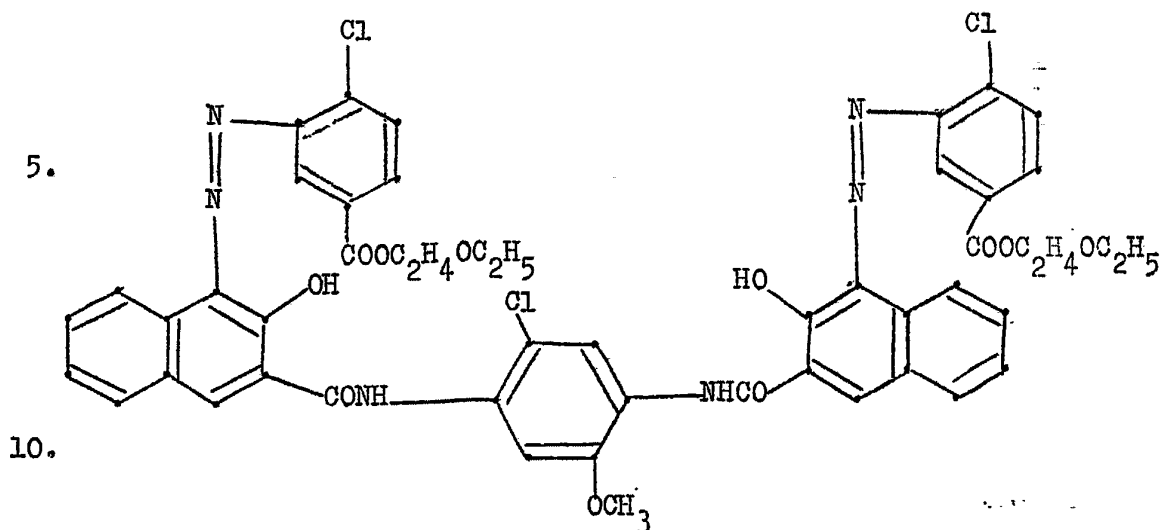
monometílico de etilenglicol, 100 partes de agua y 3 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 % y se filtra. Si es preciso, se ajustan al mismo volumen el componente diazocico y el componente de copulación por dilución con agua.

5. Se aportan continuamente ambas soluciones a una tobera mezcladora, en la que, a 15-20° y con pH de 8,5 a 9,0, se produce una copulación inmediata de los componentes. Se filtra la suspensión de pigmento resultante y se lava con agua caliente el residuo del filtro, para descargarlo de las sales. La torta de pigmento húmeda se deshidrata azeotrópicamente con 150 volúmenes de nitrobenceno, mientras que agita, y a continuación se prosigue agitando por dos horas a 180-185°.
10. Después de enfriar hasta 100°, se filtra, se lava primeramente con nitrobenceno caliente y luego con metanol frío y se seca en vacío, a 40-50°. El pigmento resultante tiñe los materiales sintéticos, como el cloruro de polivinilo, lo mismo que las lacas o barnices, en tonos rojos de buena solidez a la migración, al sobrelaqueado y a la luz y tiene la fórmula estructural siguiente:



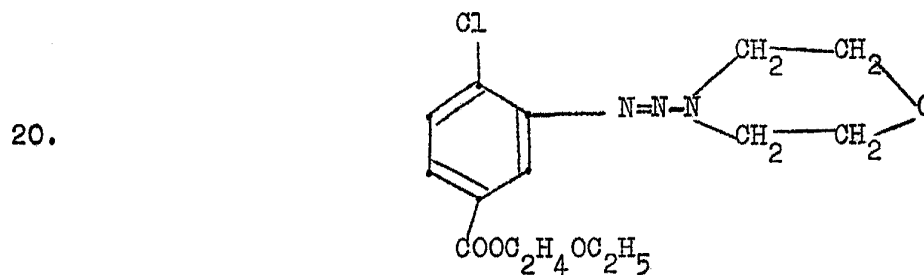


25



Ejemplo 107

15. Se agitan 7,5 partes del compuesto diazoamínico de la fórmula

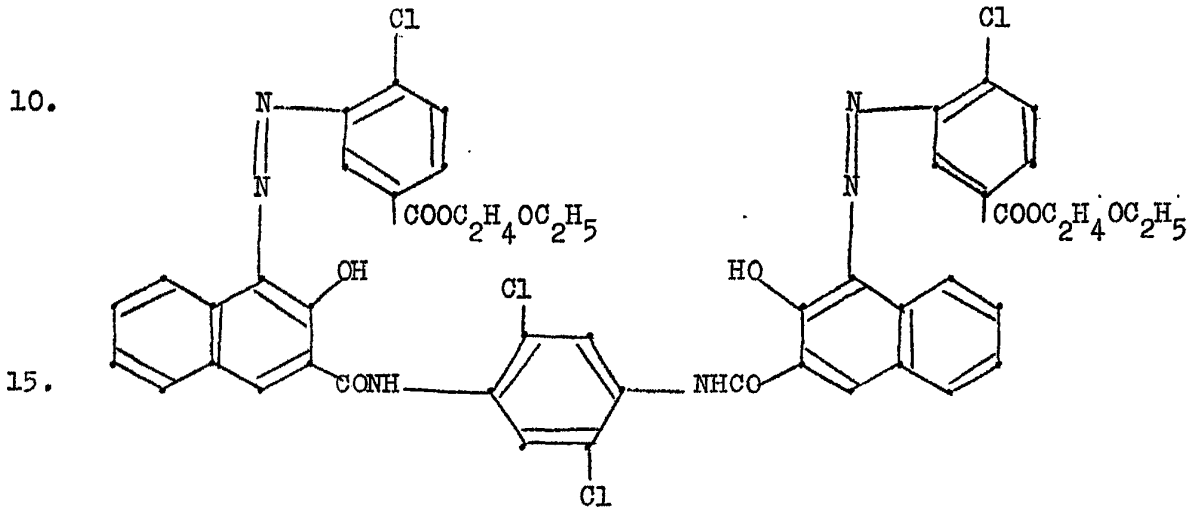


25. junto con 5,17 partes de 2,5-dicloro-1,4-bis-(2'-hidroxi-3'-naftoilamino)-benceno, en 300 partes de o-diclorobenceno y 5 partes de ácido acético al 100 % y se calienta despacio hasta 130-135°. Se prosigue la agitación a esta temperatura durante 6 horas, se separa luego por succión el colorante formado y se le lava con o-dicloro-



benceno caliente, a continuación con metanol frío y por último con agua. Después de secar en vacío a temperatura de 90 a 100°, se obtiene un pigmento rojo de grano suave, que tinte el cloruro de polivinilo en tonos rojos sólidos a la migración y a la luz. Este pigmento

5. tiene la fórmula estructural siguiente:



Ejemplo 108

20. Se agitan conjuntamente 65 partes de cloruro de polivinilo estabilizado, 35 partes de ftalato de dioctilo y 0,2 partes del colorante obtenido según el Ejemplo 1 y luego se lamina la mezcla en vaivén en una calandria de dos rodillos, a 140° y durante 7 minutos.

25. Se obtiene una hoja de color rojo con muy buena solidez a la luz y a la migración.

Ejemplo 109

En un molino de bolas se muelen durante 48 horas 10 g de dióxido de titanio y 2 g del pigmento

25 JUL 1973

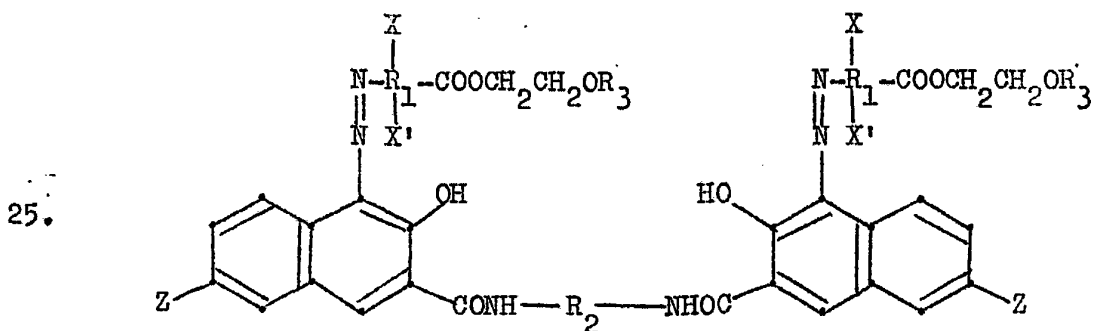
5. preparado según el Ejemplo 1 con 88 g de una mezcla de 26,4 g de resina alquídica de coco, 24 g de resina de melamina-formaldehído (50 % de contenido de materia sólida), 8,8 g de éter monometílico de etilenglicol y 28,8 g de xileno.

10. Si se rocía esta laca sobre una hoja de aluminio, se la seca preliminarmente durante 30 minutos a la temperatura ordinaria y luego se la cuece durante 30 minutos a 120°, se obtiene un laqueado rojo que, además de tener buena intensidad de color, se distingue por muy buena solidez al sobrelaqueado, a la luz y a la intemperie.

REIVINDICACIONES

15. 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 9326/73 del 26 de Junio de 1973.

20. 1.- Procedimiento para la preparación de los pigmentos disazoicos, de la fórmula





en la que

R<sub>1</sub> significa un radical bencénico;

R<sub>2</sub> significa un radical aromático;

X y X' significan átomos de hidrógeno o de cloro,

5. grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono o grupos de ariloxilo;

R<sub>3</sub> significa un grupo de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un radical arílico;

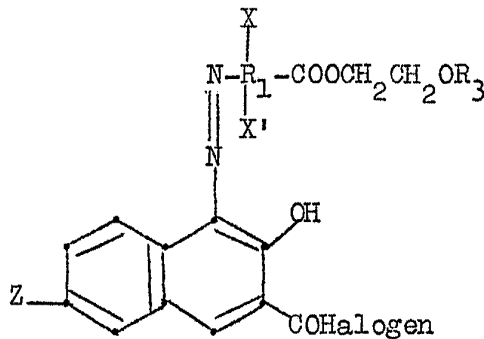
y

10. Z significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo de alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de nitro o ciano,

apto para la pigmentación de material orgánico de peso molecular alto, caracterizado por:

15. a) condensarse, en la relación molar de 2:1, un haluro de ácido carboxílico de la fórmula

20.



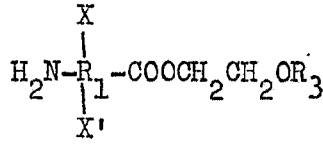
25.

con una diamina aromática;

o bien

b) copularse, en la relación molar de 2:1, un compuesto diazoico o diazoamínico de una amina de la fórmula

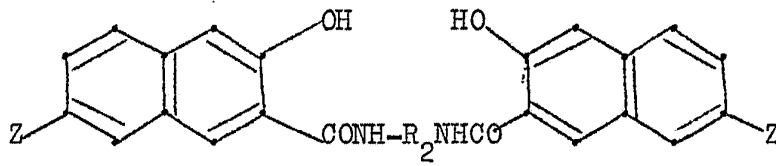




5.

con una arilida de ácido 2,3-hidroxinaftoico de la fórmula

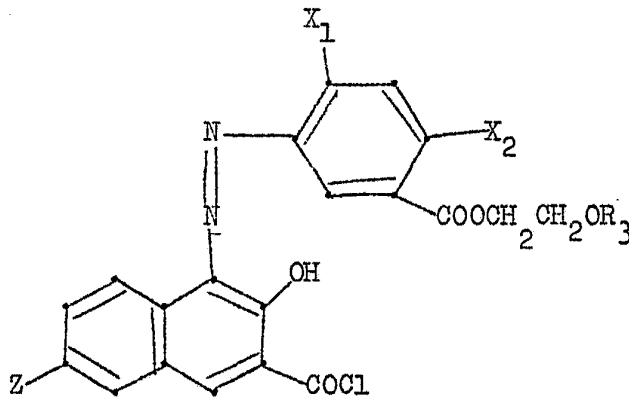
10.



15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de cloruros de ácido carboxílico de colorante azoico de la fórmula

20.



25.

en la que

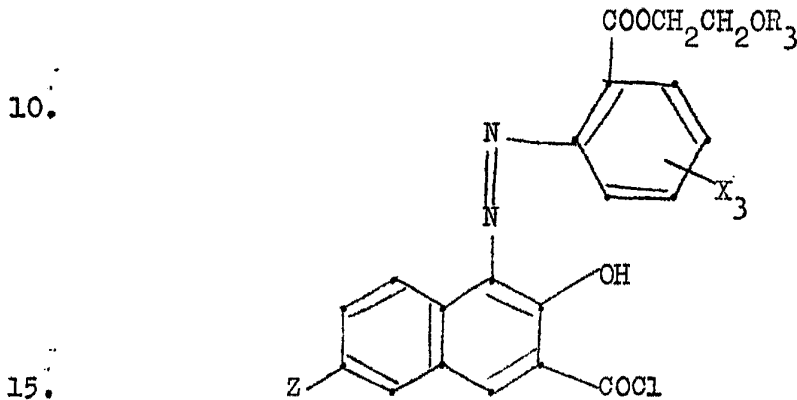
R<sub>3</sub> y Z tienen el mismo significado que se les asigna en la reivindicación 1, mientras que





$X_1$  y  $X_2$  significan átomos de hidrógeno o de cloro o grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse especialmente de un cloruro carboxílico de colorante azoico de la fórmula



en la que

20.  $R_3$  y Z tienen el mismo significado que se les asigna en la reivindicación 6, mientras que  $X_3$  significa un átomo de hidrógeno o de cloro o un grupo de metilo.

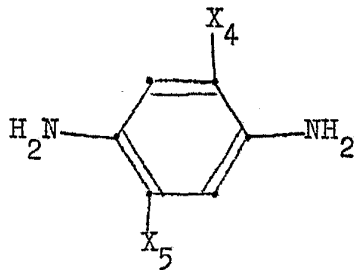
4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse, en calidad de diamina aromática, una fenilendiamina.

25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse más particularmente una fenilendiamina de la fórmula



25 JUN 1974

5.



donde

10.

X<sub>4</sub> y X<sub>5</sub> significan átomos de hidrógeno o de halógeno, grupos de alquilo o alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono o grupos de ciano o trifluorometilo.

6.- Procedimiento para la preparación de pigmentos diazoicos.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 de Junio de 1974.

p.a.

JAIMES ISERN  
p. B.

Firmado: JOSE L. MORA

fm.

