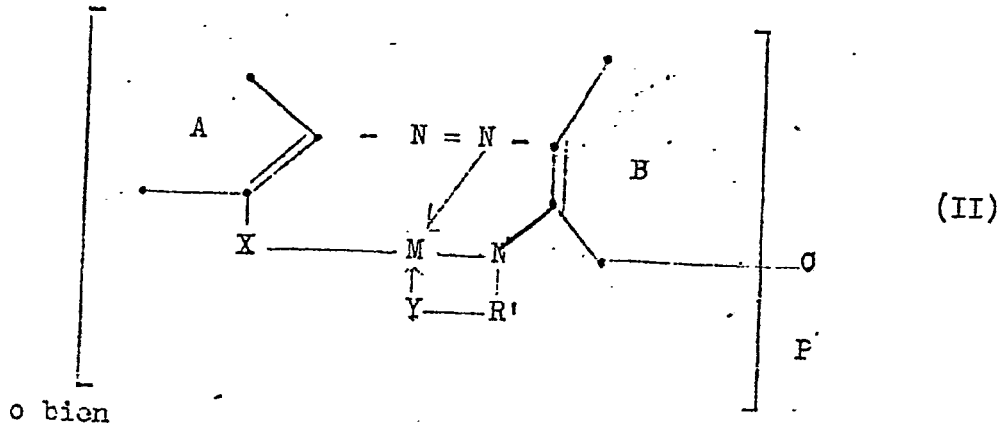
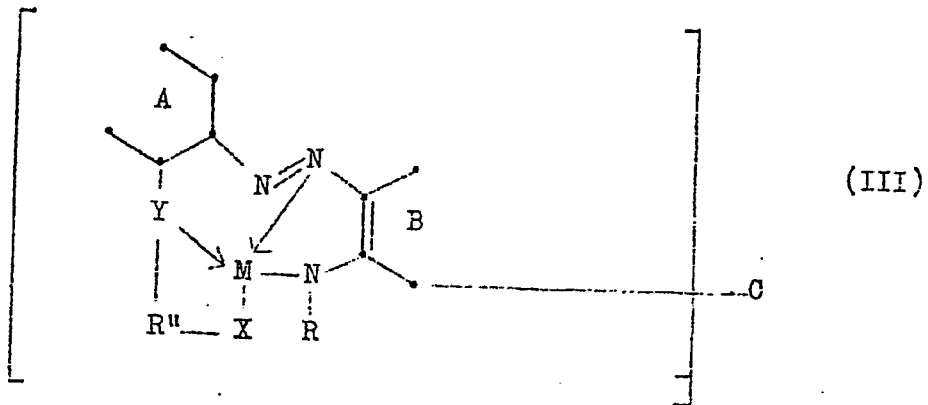




5.



10.



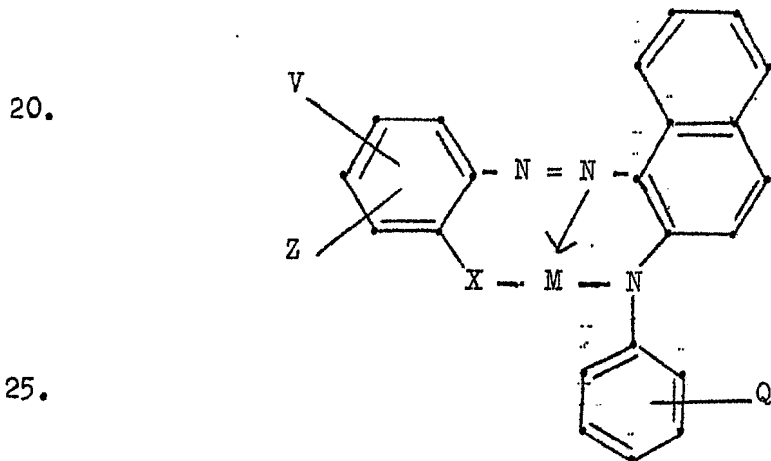
15.

en donde

- A es un radical arílico o heterocíclico;
- B es un radical alifático, arílico o heterocíclico,
- R es un radical de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterocíclico, o bien
- R es el átomo requerido para completar, junto con el radical B, un radical heterocíclico,
- R' y R" son cada uno una cadena de carbono que puede formar parte de un anillo aromático o heterocíclico,
- R' posee de 2 a 3 átomos de carbono entre el átomo de nitrógeno y el sustituyente Y y



- R'' tiene de 1 a 3 átomos de carbono entre los sustituyentes X e Y,
- X e Y son iguales o diferentes y cada uno es O, S, N, CO₂ o N-R en donde R tiene el significado antes indicado,
5. M es un átomo metálico de Cu, Zn o Ni,
- P tiene un valor de 1 o 2, y cuando p es 1, C es un átomo de hidrógeno enlazado a uno de los radicales A, B, R o R' y R'', respectivamente, y
10. cuando p es 2, C es un enlace directo o un radical alquilénico, arilénico o aralquilénico que enlaza dos radicales A, B, R o R' y R'', respectivamente.
15. Un grupo preferido de los complejos metálicos según la fórmula I tienen la fórmula



en la que

X y M tienen el significado indicado anteriormente y



V, Z y Q son iguales o diferentes y cada uno es hidrógeno, nitro o alquilo o un radical alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono.

5. Cuando A y/o B es un radical arílico, este último contiene, de preferencia, de 6 a 14 átomos de carbono y puede estar constituido por un anillo aromático único o dos o mas anillos aromáticos fundidos. El radical arílico puede estar insustituido o substituido por uno o más grupos que no impartan hidrosolubilidad al compuesto
10. complejo de la fórmula I, II o III, por ejemplo, grupos de alquilo, alcoilo, carboxialquilo o alquilcarbamoilo, comprendiendo cada uno de 1 a 4 átomos de carbono en la fracción alquímica, arilcarboxiarilamida, grupos de arilcarbamoilo, grupos nitro o átomos de halógeno.
15. Ejemplos preferidos de radicales arílicos A y/o B son los radicales de fenilo y naftilo.

Cuando A y/o B es un radical heterocíclico, éste puede estar insustituido o substituido por uno o más de los grupos no acuosolubilizantes antes descritos.

20. Los radicales heterocíclicos preferidos A y/o B son radicales de pirazol-5-ona.

Cuando B es un radical alifático éste puede ser el radical de cualquier componente de unión alifático que sea apto para unirse con una sal de diazonio.

25. El radical alifático B preferido es el radical 1-metil-2(anilino-carbonil)-etilénico o un derivado respectivo.

R es un grupo monovalente y puede ser un radical alquílico con 1 a 20 átomos de carbono, de preferencia de 1 a 12 átomos de carbono, como un radical metíli



- co, etílico, propílico, butílico, hexílico, octílico, decílico o dodecílico; un radical cicloalquílico con 5 o 6 átomos de carbono; un radical arílico con 6 a 14 átomos de carbono como un radical fenílico o naftílico; un
5. radical aralquílico con 7 a 12 átomos de carbono, especialmente un radical bencílico o un radical heterocíclico tal como un radical pirazol-5-ona.

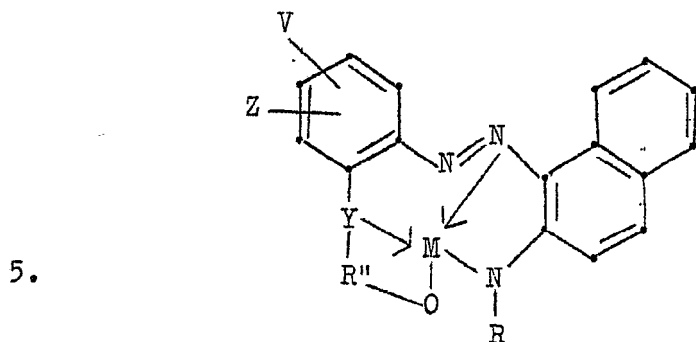
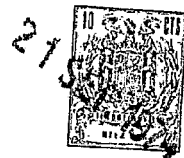
- R' es un grupo divalente y puede ser saturado o insaturado. Por ejemplo, R' puede ser un radical
10. 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno, alilo o metalilo. Alternativamente, R' puede formar parte de un anillo aromático o heterocíclico, por ejemplo R' y el sustituyente Y pueden formar parte de un anillo quinolínico.

- R'' es un grupo divalente y puede estar saturado o insaturado. Por ejemplo R'' puede ser un radical metilénico, 1,2-etilénico, 1,2- o 1,3-propilénico, alílico, metalílico, 1,2-, 1,3-, o 1,4-fenilénico o un radical 4,4'-bisfenilénico.
- 15.

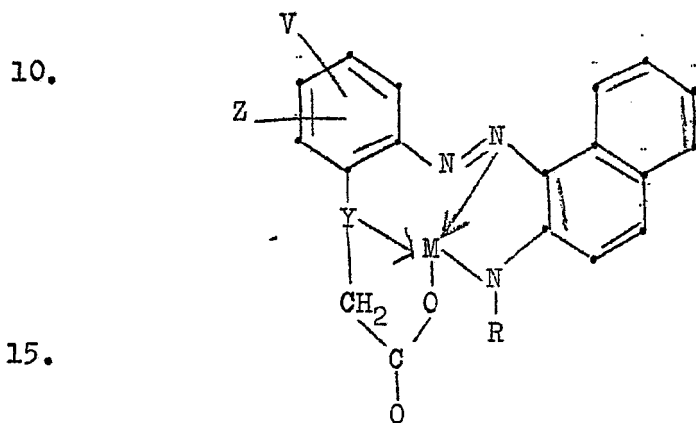
- p es, de preferencia, 1 y C es un átomo de hidrógeno enlazado a uno de los radicales A, B, R y R' respectivamente R''.
- 20.

- Sin embargo, cuando p es 2, entonces C es un enlace directo que une dos radicales, por ejemplo los radicales de fenileno o bifenileno A, B, R o bien R' y R'' respectivamente o C es un radical alquilénico, arilénico o aralquilénico que enlaza dos radicales A, B, R o R' y R'', respectivamente.
- 25.

Un grupo preferido de los complejos metálicos según la fórmula III son aquellos que tiene la fórmula:



o bien

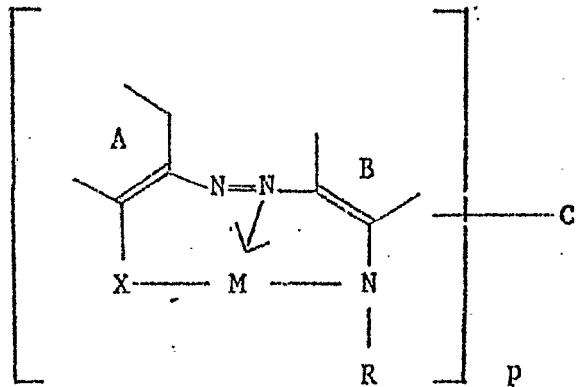


en donde

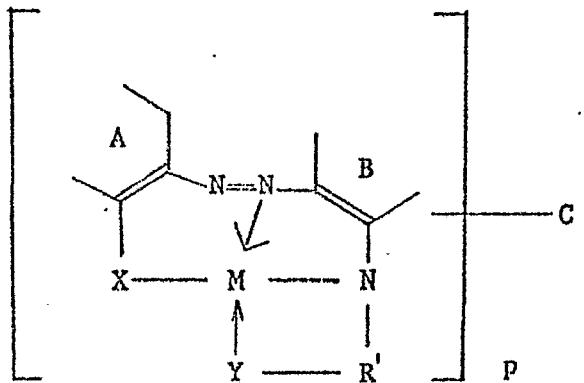
20. Y es O o S,
R'' es 1,2-fenileno,
R es fenilo o etilo y
V y Z son iguales o diferentes y cada uno tiene hidrógeno, nitro o alquilo o alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono.
25. Las clases específicas de los compuestos de la fórmula I o II de particular interés son aquellas que tienen las fórmulas:



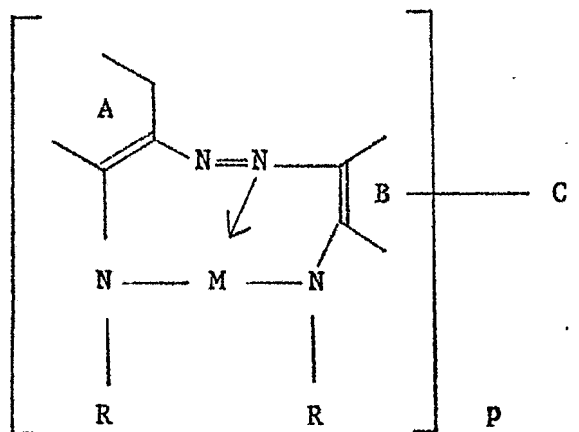
5. Class (1)



10. Class (2)



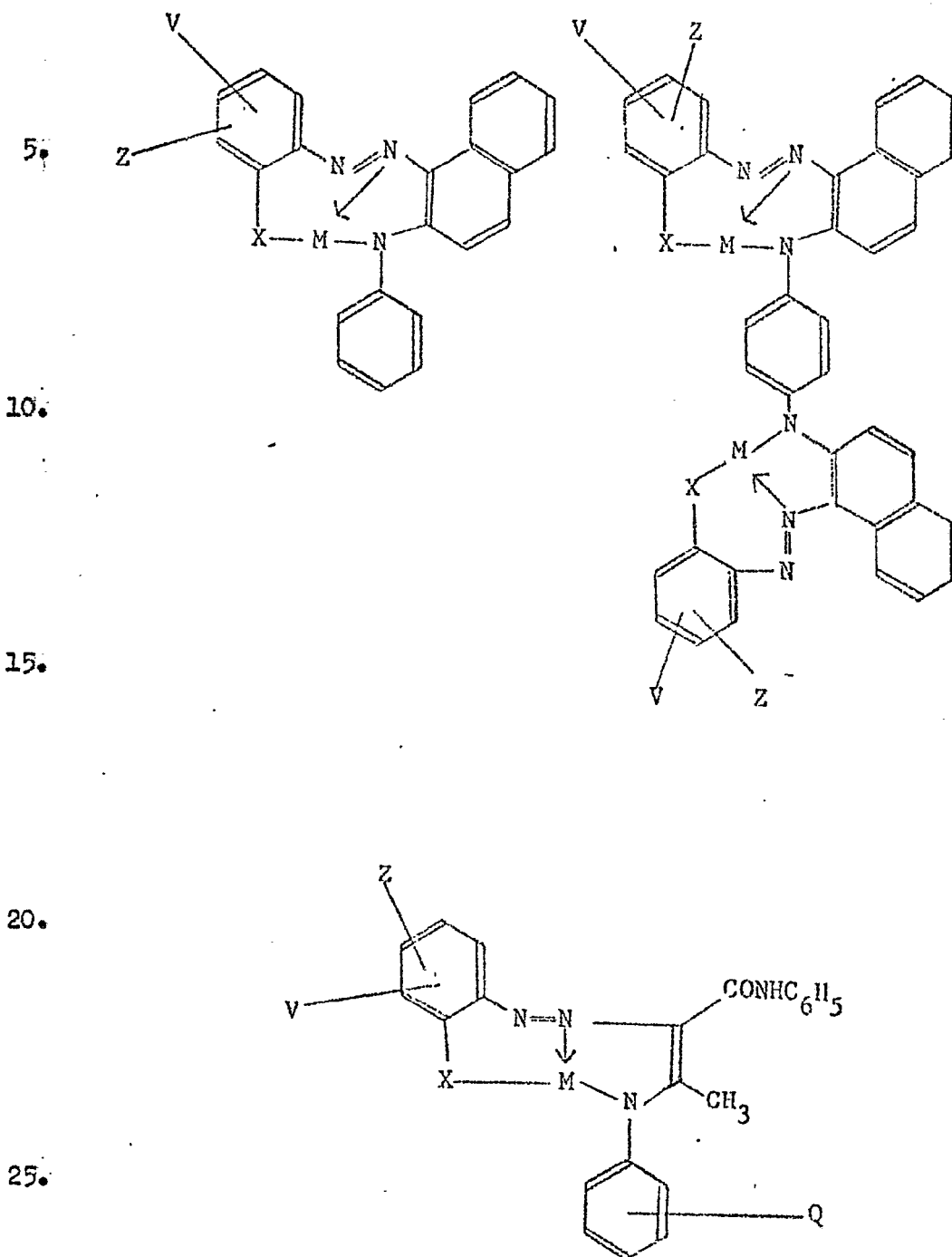
20. Class (3)



25.

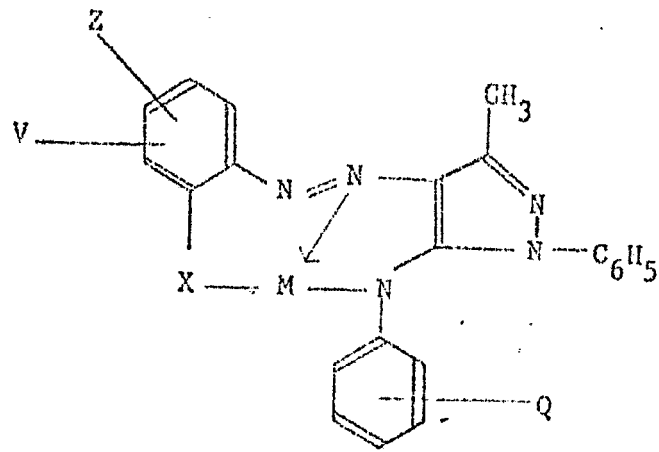


Ejemplos de subgrupos de los compuestos comprendidos en la clase (1) son aquellos que tienen la fórmula:

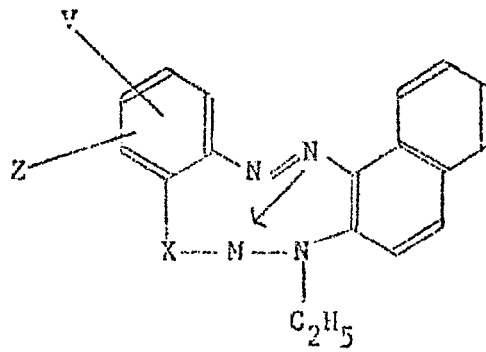




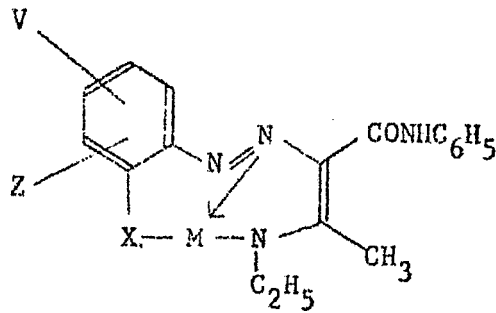
5.



10.



15.

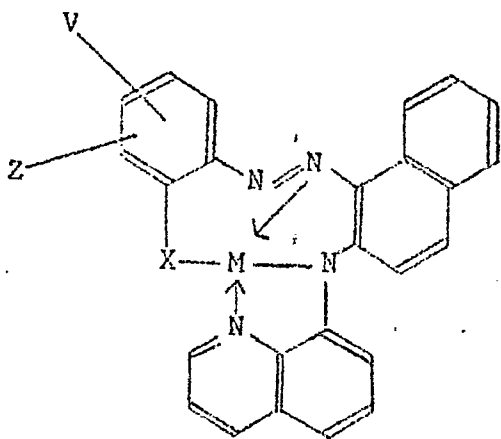


20.

25. Un ejemplo de un sub-grupo de los compuestos comprendidos en la clase (2) en el que tiene la fórmula:



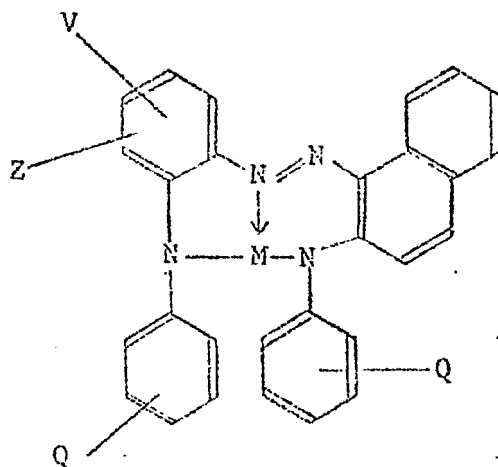
5.



10.

Un ejemplo de un sub-grupo de los compuestos comprendidos en la clase (3) es el que tiene la fórmula

15.

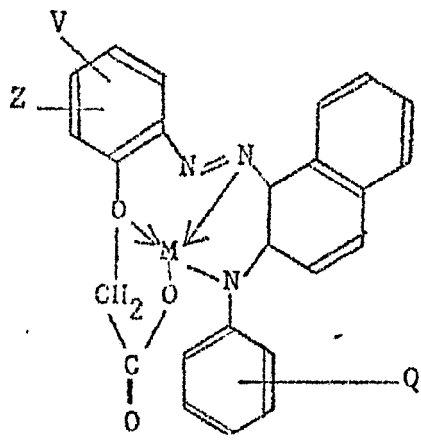


20.

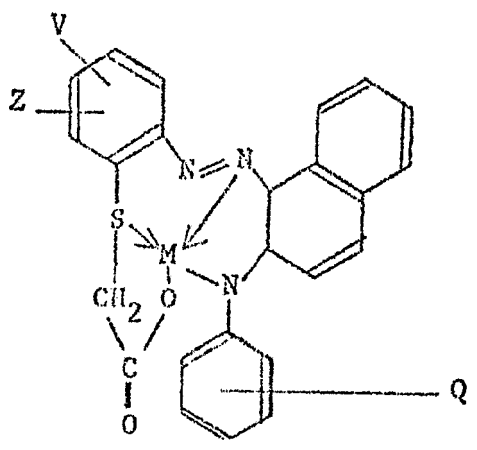
Las clases específicas de los compuestos de la fórmula III de interés particular son aquellas que tienen la fórmula



5.

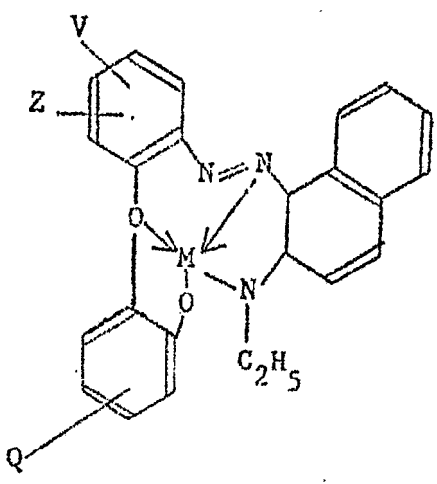


10.

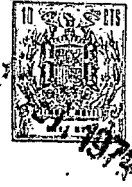


15.

20.

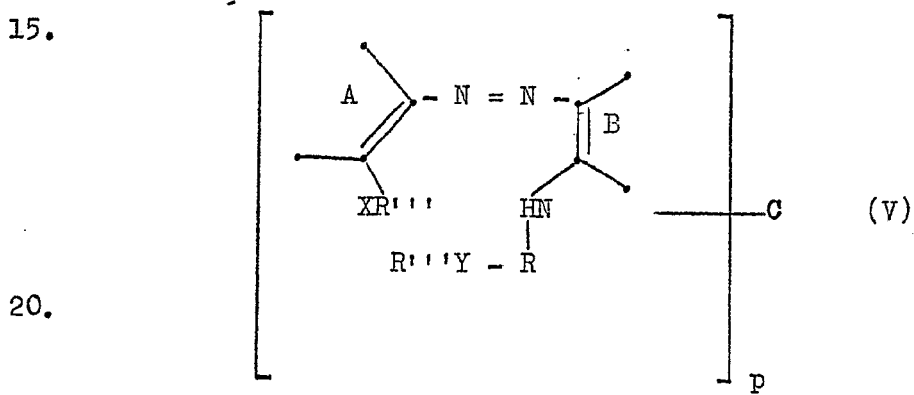
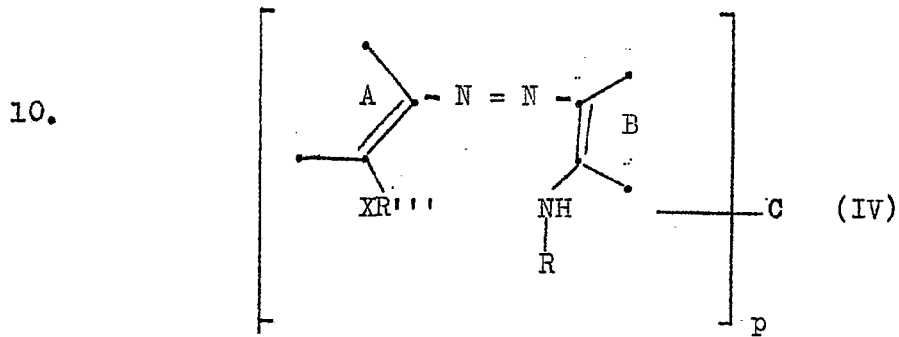


25.

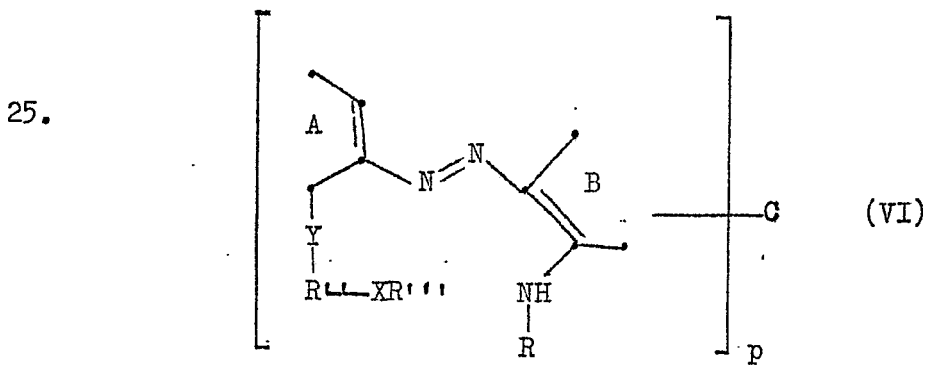


En cada una de las fórmulas precedentes, A, B, R, R', X, Y, M, C, p y n tienen el significado antes indicado.

5. El presente invento proporciona también un procedimiento para producir un compuesto de la fórmula I, II o III que comprende metalizar un compuesto que tiene la fórmula



o bien





en donde

A, B, R, R', R'', X, C, p e Y tienen el significado
indicado anteriormente y

R''' es hidrógeno o un radical metálico.

5. La metalización del compuesto de IV, V o VI puede llevarse a cabo directamente en el medio reaccional utilizado para producir el compuesto de la fórmula IV, V o VI. Alternativamente, el compuesto de la fórmula IV, V o VI puede separarse de su mezcla de reacción bruta, lavarse para eliminar las impurezas y resuspenderse antes
10. de la metalización, en un disolvente que puede ser igual o diferente de cualquier disolvente utilizado para producir el compuesto de la fórmula IV, V o VI.

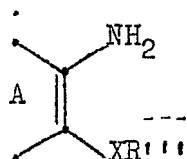
- La metalización puede efectuarse utilizando una
15. solución o suspensión de cualquier sal o complejo apropiado del metal M. Por ejemplo, cuando la metalización es un procedimiento de cuprificación puede utilizarse una suspensión de una sal de cobre en un disolvente orgánico o una solución acuosa de una sal de cobre tal como acetato de cobre, sulfato cupramónico o cuprotartrato sódico.
20. Cuando se trata de la metalización con zinc puede utilizarse una solución acuosa u orgánica de una sal de zinc tal como sulfato de zinc. Cuando la metalización se efectúa utilizando níquel, es conveniente utilizar
25. una solución de tetrahidrato de acetato de níquel en metil-cellosolve.

Muchos de los compuestos de las fórmulas IV, V y VI son compuestos nuevos de por sí y pueden obtenerse siguiendo métodos de por sí conocidos.



Los compuestos de la fórmula IV y V pueden producirse, por ejemplo, acoplado el compuesto diazo de una amina de la fórmula

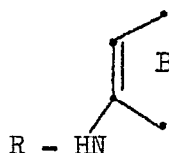
5.



(VII)

con un compuesto de la fórmula

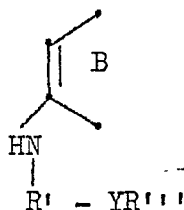
10.



(VIII)

o de la fórmula

15.



(IX)

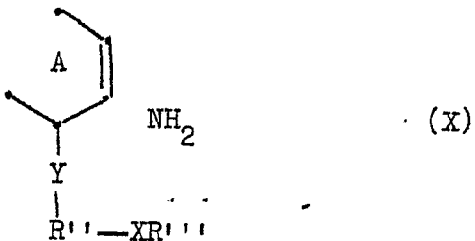
20.

en donde

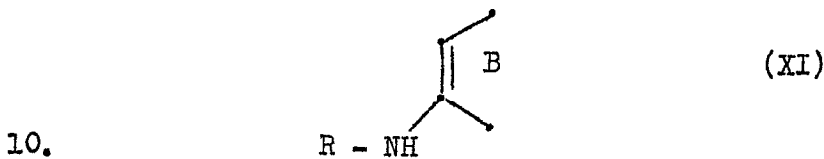
A, B, X, Y, R, R' y R''' tienen el significado antes indicado.

Los compuestos de la fórmula VI pueden producirse, por ejemplo, acoplado un compuesto diazo de una amina de la fórmula

25.



con un compuesto de la fórmula



en donde

A, B, R, R'', X e Y tienen el significado antes indicado y

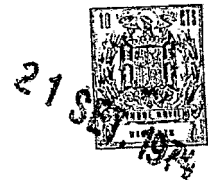
15. R''' es hidrógeno o un radical metílico.

Los materiales de partida de las fórmulas X y XI son de por sí bien conocidos.

La reacción se efectúa, convenientemente, bajo condiciones de acoplamiento conocidas.

20. Los componentes de acoplamiento de la fórmula VIII apropiados para ser utilizados en el presente invento incluye:

- N-fenil-beta-naftilamina
- N-(2-tiofenil)-beta-naftilamina
- 25. N-(2-etilaminofenil)-beta-naftilamina
- amida de ácido N-fenil-3-(anilino)-but-2-enoico
- 1-fenil-3-metil-5-anilino-pirazol
- amida de ácido N-fenil-3-etil-but-2-enoico



N-(8-quinolinil)-beta-naftilamina

N,N'-di-(2-naftil)-o-fenilen-diamina

Los compuestos de acoplamiento apropiados de la fórmula X para ser utilizados en el presente invento incluyen:

- 5. N-fenil-beta-naftilamina
- N-metil-beta-naftilamina
- N-etil-beta-naftilamina
- N-(n-propil)-beta-naftilamina
- 10. N-(n-butil)-beta-naftilamina
- N-(4-clorofenil)-beta-naftilamina.

Como ejemplo de aminas de la fórmula VII apropiadas para ser utilizadas en el presente invento pueden citarse:

- 15. ácido antranílico
- 2-hidroxi-anilina
- 2-metoxi-anilina
- 2-hidroxi-5-cloroanilina
- 2-metoxi-5-cloroanilina
- 20. 2-hidroxi-4-nitroanilina
- 2-metoxi-4-nitroanilina
- 2-metoxi-4-nitro-5-metil-anilina
- 8-aminoquinolina
- lactama de 2-(carboximetoxi)-5-cloroanilina
- 25. lactama de 2-(carboximetiltio)-anilina
- lactama de 2-(carboximetoxi)anilina.

Como ejemplos de aminas de la fórmula XI apropiadas para ser utilizadas en el procedimiento del presente invento pueden citarse las siguientes:



5-cloro-2-(carboximeto i)anilina (o su lactama)
2-(carboximetoxi)anilina (o su lactama)
2-(carboximetiltio)anilina (o su lactama)
2-(1-hidroxifeniloxi)anilina.

5. Los compuestos de la fórmula I, II y III, debido a su insolubilidad en el medio reaccional, puede aislarse fácilmente de la mezcla reaccional por filtración.

Los compuestos de la fórmula I, II y III pueden utilizarse como pigmentos directamente después de la producción; o sea después que se han separado por filtración de sus aguas reaccionales brutas y se han secado. Alternativamente, éstos pueden elaborarse primero utilizando técnicas de acondicionado en húmedo o en seco tal como molturación, ya sea solo o en presencia de una sal acuosoluble o de otro medio que pueden separarse a continuación, por ejemplo mediante lavado.

Por consiguiente, el presente invento proporciona adicionalmente un método para colorear material orgánico que comprende incorporar al material orgánico una proporción menor de un compuesto de la fórmula I, II, o III. El presente invento incluye, asimismo, el material orgánico así coloreado.

La proporción del compuesto de la fórmula I, II o III utilizada para colorear material orgánico según el invento puede ser variada dentro de una amplia gama, pero está comprendida, por lo general, entre 0,1% y 10%, de preferencia de 0,5% a 5% en peso basado en el peso total del material orgánico que se ha de colorear.

Los materiales orgánicos ^{que} pueden colorearse



- según el invento incluyen material orgánico de elevado peso molecular, por ejemplo, éteres de celulosa y ésteres de celulosa, tal como etilcelulosa, acetilcelulosa y nitrocelulosa, poliamidas, poliuretanos y
5. poliésteres, resinas naturales y sintéticas tales como aminoplastos, especialmente resinas de urea formaldehído y melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, ésteres de ácido poliacrílico, caucho, caseína,
10. silicona y resinas de silicona, individualmente, o en mezcla. No importa que estos compuestos de elevado peso molecular adopten forma de masas plásticas o en forma fundida o de soluciones de hilatura. Sin embargo los compuestos de la fórmula I, II y III son de interés particular,
15. para la coloración de lacas, pinturas y tintas de impresión.

Según sea el uso, éstos pueden utilizar ventajosamente los compuestos de la fórmula I, II o III en forma

20. de toner o en forma de una preparación pigmentaria.

Como norma, los compuestos de la fórmula I, II y III se caracterizan por excelentes propiedades de solidez frente a la luz y los disolventes y por una elevada resistencia de color.

25. Además, los compuestos de la fórmula I y II presentan una excelente solidez frente a los elementos climatológicos.

A continuación se expondrán algunos ejemplos en donde las partes y los porcentajes se expresan en



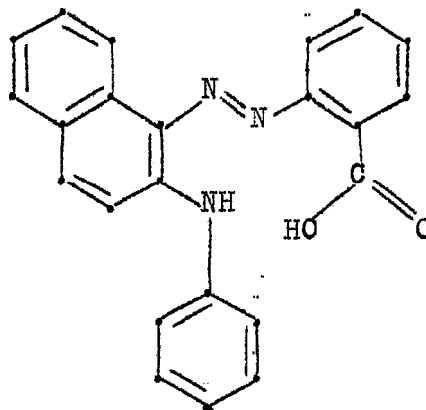
peso

Preparación de ligantes

EJEMPLO 1

- Se agitan 41, 1 partes de ácido antranílico en una mezcla de 91,4 partes de ácido clorhídrico concentrado y 100 partes de agua, se enfría la mezcla a 0^o-5^oC y se mantiene a esta temperatura mientras que se adiciona una solución de 20,7 partes de nitrito sódico en 40 partes de agua. Se adiciona, durante 15 minutos, la solución de diazonio así obtenida a una solución fría de 65,7 partes de N-fenil-beta-naftilamina en 633 partes de etanol. Durante el acoplamiento se adicionan 600 partes de agua mezcladas con 475 partes de etanol para evitar el excesivo espesamiento de la suspensión.
- Se agitó durante 1 hora la suspensión de color rojo, se filtró el material sólido con etanol acuoso y se secó a 55^oC. De este modo se obtuvieron 96,1 partes de un sólido rojo anaranjado con un punto de fusión de 224,5^oC y con la estructura:

20.



25.

El análisis elemental del compuesto es como sigue:



		C	H	N
$C_{23}H_{17}N_3O_2$	requiere	75,20	4,63	11,44%
		74,75	4,80	11,09%

- Se mezclaron, a elevada velocidad de agitación,
5. 18,4 partes del producto del ejemplo 1, en forma de una pasta antes del secado, en 400 partes de agua fría conteniendo 0,15 partes de Solumin FIOS (la sal sódica de. alquil-fenoxi-polietoxi-etanol sulfonado). Se adicionaron luego 20,4 partes de trihidrato de acetato sódico
10. seguido de 13,74 partes de pentahidrato de sulfato de cobre disuelto en 50 partes de agua. Se elevó la temperatura de la suspensión a 95°C mediante inyección de vapor, y se mantuvo a 95°C, con agitación, durante 3 horas. Se filtró en caliente la suspensión obtenida, se lavó
15. con agua caliente hasta que quedó exenta de sulfato y se secó a 70°C. De este modo se obtuvieron 20,2 partes de un sólido de color castaño con fusión superior a 300°C.

EJEMPLO 2.

- Se sometieron a reflujo 44,7 partes de lactama
20. de ácido 2-amino-fenil-glicólico en 300 partes de solución de hidróxido sódico al 20% durante una hora y luego se enfrió a 0-5°C. A esta solución se adicionaron 20,7 partes de nitrito sódico en 40 partes de agua. Se adicionó la solución resultante a 210 partes de ácido clorhídrico concentrado durante 15 minutos y se agitó a 0°C.
- 25.

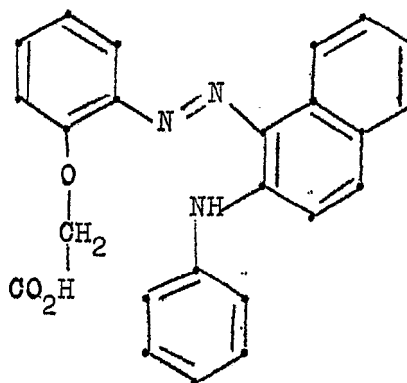
Se disolvieron 65 partes de N-fenil-beta-naftilamina en 800 partes de etanol caliente, dejándose enfriar luego a la temperatura del ambiente. Luego se adicionó la solución diazo a la solución etanólica durante veinte



minutos y se dejó en agitación durante una hora más. Se filtró la suspensión resultante, se lavó con 500 partes de etanol acuoso al 50%, seguido de 500 partes de agua fría, secándose luego la torta en un horno a 55°C. De este modo se obtuvieron 111,6 partes (93,7%) 157-158°C y con la estructura:

5.

10.



15.

EJEMPLOS 3 a 19

Utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1 o 2 se hicieron reaccionar las aminas y los componentes de unión que se exponen en la tabla I para producir el compuesto acoplado correspondiente.

20.

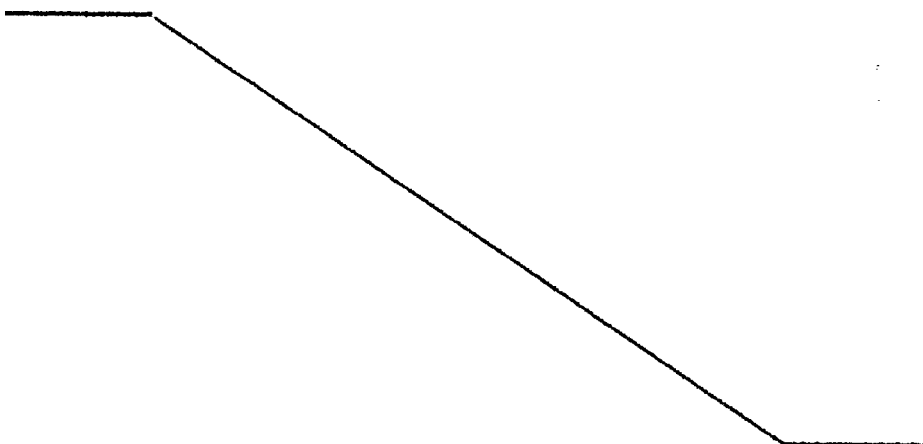




Tabla 1

5.
10.
15.
20.
25.

Ejemplo	Amina	Componente de unión	P.F. 20°C	Rendimiento
3			188-90	66
4			227-0	71
5			249-50	87
6			283-5	96
7			151-2	95
8			150-1	95
9			186-7	80



Tabla 1 (continuación)

Ejemplo	Amina	componente de unión	P.F. °C	Rendimiento
5. 10			174-5	93
10. 11				
12			212-3	96
15. 13			202-3	84
20. 14			158-60	88
15 15			258-9	88
25. 16			98-9	61
17			149-50	80



Tabla 1 (continuación)

Ejemplo	Amina	Componente de unión	P.F. °C	Rendimiento
5. 18			182-83	90
10. 19			144-45	86

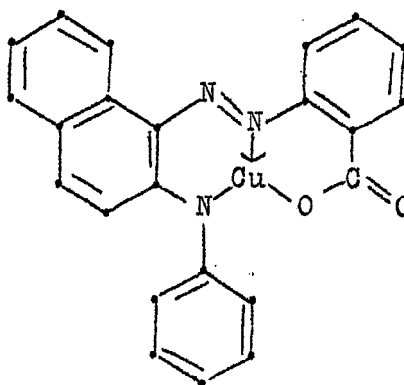
Preparación de complejos metálicos

15. EJEMPLO 20

Se disolvieron 73,4 partes del producto del ejemplo 1 en 1400 partes de metilcellosolve caliente y a ello se adiciono una solución de 40 partes de monohidrato de acetato cúprico disueltas en 572 partes de dimetilformamida y luego 1400 partes de metil-cellosolve. Se sometió a reflujo la suspensión resultante durante 4 horas, se filtró en caliente y se lavó el sólido con 500 partes de metil-cellosolve caliente, seguido de etanol y se seco. Se obtuvieron de este modo 68,5 partes de un sólido castaño de punto de fusión no inferior a 300°C y de la fórmula

21 SET. 1974

5.



10.

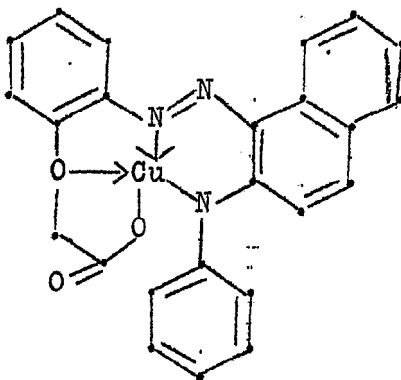
15.

EJEMPLO 21

Se disolvieron 79,4 partes del producto del ejemplo 2 en 800 partes de metil-cellosolve y a esta solución se adicionaron 40,0 partes de monohidrato de acetato de cobre en 400 partes de dimetilformamida y se sometió a reflujo la mezcla durante 6 horas. Se filtro el precipitado resultante, se lavo con 400 partes de metil-cellosolve caliente, seguido de 500 partes de etanol y luego se secó en un horno a 55°C. De este modo se obtuvieron 72,44 partes (rendimiento del 79%) de un sólido de color castaño de punto de fusión no inferior a 300°C y de la fórmula

20.

25.



EJEMPLOS 22-61

30.

Utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 20 o 21 se prepararon los compuestos representados en la tabla II que sigue a partir de los ligantes respectivos representados también en esta tabla II



Tabla II

Ejemplo	Ligante	Producto	Color en laca
5. 22			burdeos
10. 23			verde
15. 24			castaño
20. 25			negro

27 SEP 1974

Tabla II (continuación)

Ejemplo	Ligante	Producto	Color en laca
5. 26			rojo
10. 27			verde
15. 28			rojo
20.			



Tabla II (continuacion)

Ejemplo	Ligante	Producto	Color en laca
29			violeta brillante
30			castaño



Tabla II (continuación)

Ejemplo	Ligante	Producto	Color en laca
5. 31			castaño
10. 32			violeta intenso
15. 33			violeta claro
20. 34			rojo
25.			



Tabla II (continuación)

Ejemplo	Ligante	Producto	Color en laca
5. 35			violeta
10. 36			rojo
15. 37			rojo



Tabla II (continuación)

Ejemplo	Ligante	Producto	Color en laca
5. 38			azul
10. 39			violeta intenso
15. 40			azul
20. 41			azul

2
1974

Tabla II (continuación)

Ejemplo	Ligante	Producto	Color en laca
5. 42			azul intenso
10. 43			azul
15. 44			azul intenso
20. 45			azul rojizo brillante



Tabla II (continuación)

Ejem- plo.	Ligante	Producto	Color en laca
5.			verde
10.			rojo ligera- mente azul
15.			púrpura
20.			rojo oscuro
25.			



Tabla II (continuación)

Ejemplo	Ligante	Producto	Color en laca
5. 50	 <chem>Clc1ccc(O)cc1N=Nc2ccc3ccccc3c2Nc4ccc(Cl)cc4</chem>	 <chem>Clc1ccc(O)cc1N=Nc2ccc3ccccc3c2Nc4ccc(Cl)cc4.[Cu+](Cl)(O)c5ccc6ccccc6c5</chem>	rojo oscuro
10. 51	 <chem>O=C(O)c1ccc(O)cc1N=Nc2ccc3ccccc3c2Nc4ccccc4</chem>	 <chem>O=C(O)c1ccc(O)cc1N=Nc2ccc3ccccc3c2Nc4ccccc4.[Cu+](O)c5ccc6ccccc6c5</chem>	burdeos
15. 52	 <chem>Oc1ccc(O)cc1N=Nc2ccc3ccccc3c2Nc4ccc(S)cc4</chem>	 <chem>Oc1ccc(O)cc1N=Nc2ccc3ccccc3c2Nc4ccc(S)cc4.[Cu+](S)c5ccc6ccccc6c5</chem>	rojo
20. 53	 <chem>Oc1ccc(O)cc1N=Nc2ccc3ccccc3c2Nc4ccc(OC)cc4</chem>	 <chem>Oc1ccc(O)cc1N=Nc2ccc3ccccc3c2Nc4ccc(OC)cc4.[Cu+](OC)c5ccc6ccccc6c5</chem>	rojo azulado



Tabla II (continuación)

Ejemplo Nº	Ligante	Producto	Color en laca
5.	54		rojo
10.	55		ciruela
15.	56		azul rojizo
20.	57		rojo brillante
25.			



Tabla II (continuación)

Ejemplo	Ligante	Producto	Color en laca
5.			Castaño
10.			castaño claro
15.			rojo
20.			violeta claro



EJEMPLO 62.

5. a) Se agitaron 20,55 partes de ácido antranílico en 65 partes de agua a la temperatura del ambiente y durante 5 minutos. Se instilaron 37,5 partes de ácido clorhídrico concentrado, lo que dió una suspensión densa que se agitó durante 5 minutos mas antes de la adición de 25 partes de hielo para que descendiera la temperatura a 0°C con la ayuda de refrigeración externa y antes de la adición de 10,35 partes de hitrito sódico disueltas en 25 partes de agua durante 5 minutos. Se ajustó el volumen de la solución diazo a 250 partes con agua.

15. Se agitaron 34,5 partes de N-fenil-beta-naftilamina en 400 partes de etilenglicol conteniendo 1,73 partes de Lissapol NX (un tensoactivo comercial). Se adicionaron 100 partes mas de etilenglicol y se agitó la suspensión a la temperatura del ambiente durante 30 minutos, elevándose luego a 40 °C con el empleo de un revolovedor de vapor. Se adicionó a esta suspensión la solución diazo durante 15 minutos y se agitó la suspensión a 40°C durante 2 horas mas.

25. A la suspensión de color rojo se adicionaron 18 partes de hidróxido sódico en 40 partes de agua y se agitó durante 30 minutos para obtener una solución de color rojo intenso que se filtró luego para separar la N-fenil-beta-naftilamina sin reaccionar y se lavó el filtrado con una solución de 20 partes de hidróxido sódico en 50 partes de agua. El volumen del filtrado se ajustó con agua a 1.500 partes.

Esta solución de ligante puede ahora metalizarse



utilizando cualquiera de los métodos que siguen o el ligante puede aislarse por si mismo mediante acidificación, filtración, lavado y secado y utilizarse luego para formar el complejo metálico.

5. b) Se adicionan ,78 partes de la sal sódica de un condensado de ácido naftalensulfónico-formaldehído a la solución del ligante preparada en el ejemplo 62(a) y se agita la solución con elevada velocidad utilizando un agitador Silverson. Se adicionan a la solución 15
10. partes de ácido acético glacial en 15 partes de agua, durante 10 minutos, para obtener una suspensión densa de color rojo. Se adicionan a la suspensión 40,8 partes de trihidrato de acetato sódico disueltas en 50 partes de agua y se agita durante 10 minutos. Transcurrido
15. este tiempo, se adicionan, durante 5 minutos, 37,5 partes de pentahidrato de sulfato de cobre disueltas en 100 partes de agua y se eleva la temperatura a 95°C durante 20 minutos utilizando vapor. Se mantiene la temperatura a 95°C durante 90 minutos y luego se hierve durante 30
20. minutos. Se filtra en caliente la suspensión de color castaño resultante, se lava para eliminar el sulfato y se se ca a 50-60°C. De este modo se obtienen 64,3 partes de un sólido de color castaño cuyo punto de fusión no es inferior a 360°C.
25. EJEMPLO 63.

Se adicionan 2,78 partes de la sal sódica de un condensado de ácido naftalensulfónico-formaldehído a la solución obtenida en el ejemplo 62(a) y se agita la solución con elevada velocidad utilizando un agitador



- Silverson. Se adicionan a esta solución 37,5 partes de pentahidrato de sulfato de cobre disueltas en 100 partes de agua y 39 partes de hidróxido amónico concentrado (D = 0,88). Se agita la mezcla durante 10 minutos,
5. se adicionan luego, durante 10 minutos, 15 partes de ácido acético glacial en 15 partes de agua, se calienta a continuación la suspensión a 95°C durante 20 minutos y se mantiene a esta temperatura durante 90 minutos, hirviéndose luego durante 30 minutos mas. Se filtra
10. en caliente la suspensión densa de color castaño, se lava para eliminar el sulfato y se seca, lo que dá 61,5 partes de un sólido castaño con punto de fusión no inferior a 360°C.

EJEMPLO 64.

15. Se agitan 20,55 partes de ácido antranílico en 65 partes de agua y se instilan 23 partes de ácido sulfúrico concentrado, utilizándose refrigeración externa para hacer descender la temperatura a 0°C antes de la adición de 10,35 partes de nitrito sódico disueltas
20. en 25 partes de agua durante 10-15 minutos, lo que dá una solución de color pardo que se trata con polvo de carbón y se filtra a través de Supercel. El volumen de la solución se ajusta a 450 partes.

25. Se adicionan 34,5 partes de N-fenil-beta-naftilamina a 113 partes de ácido acético acuoso al 80%. Se instilan 31,8 partes de ácido sulfúrico concentrado para obtener una solución de color pardo oscuro a 40-50°C. Se mantiene esta temperatura durante la adición de la solución del componente de unión junto con la solución de



la sal de diazonio a un baño de acoplamiento que contiene 25,8 partes de Nansa SSA (un ácido dodecibencensulfónico comercial) disueltas en 3000 partes de agua a 40-50°C. Una vez completadas las adiciones, se agita la suspensión roja durante 1 hora mas. Luego se utiliza la suspensión para preparar complejos metálicos utilizando el método descrito en el ejemplo 49 o 50.

5.

= . =

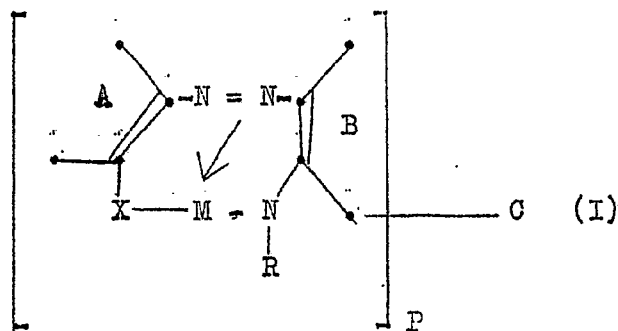
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes británicas núms. 44556/73 del 22.9.73 y 44557/73 del 22.9.73.

5.

1. Un procedimiento para la obtención de un complejo metálico pigmentario, apto para colorear material orgánico y en especial lacas, pinturas o tinta para imprimir, cuyos complejos responden a la fórmula

10.

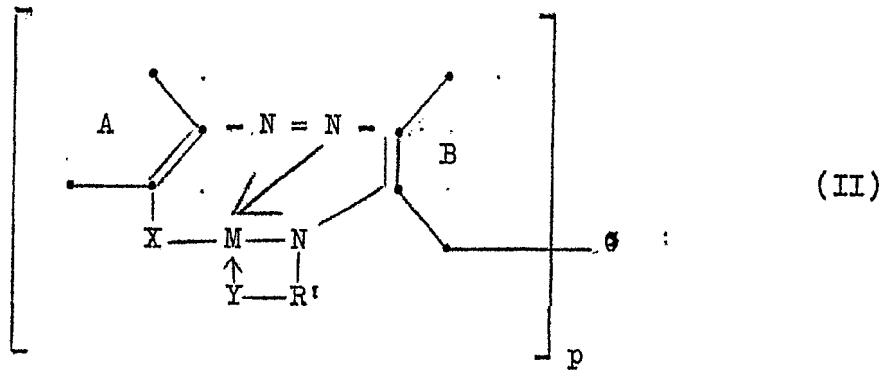


15.

Handwritten signature or mark.

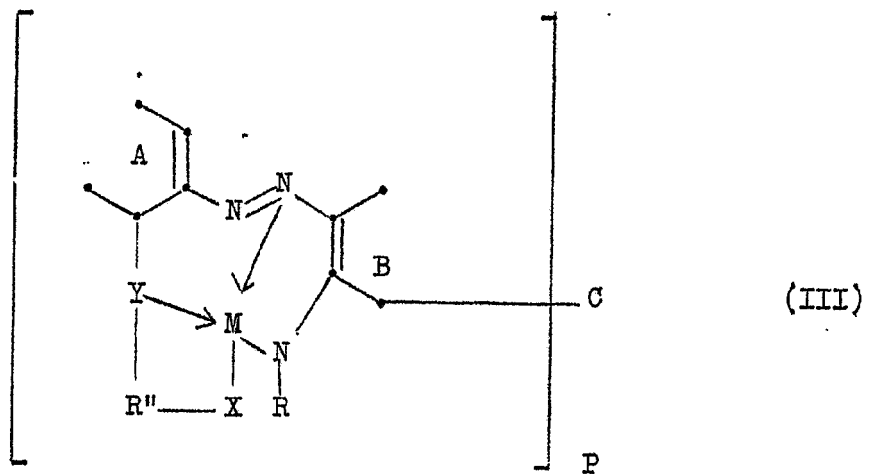


5.



10.

15.



en donde

20. A es un radical arílico o heterocíclico,
 B es un radical alifático, arílico o heterocíclico
 R es un radical de alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo o heterocíclico, o bien
 R es el átomo requerido para completar, junto con el radical B, un radical heterocíclico,
25. R' y R'' son cada uno una cadena de carbono que puede formar parte de un anillo aromático o heterocíclico,
 R' posee de 2 a 3 átomos de carbono entre el átomo de nitrógeno y el sustituyente Y y
 R'' tiene de 1 a 3 átomos de carbono entre las

30.



substituyentes X e Y,

X e Y son iguales o diferentes y cada uno es O, S, N, CO₂ o N-R en donde R tiene el significado antes indicado,

5. M es un átomo metálico de Cu, Zn o Ni,

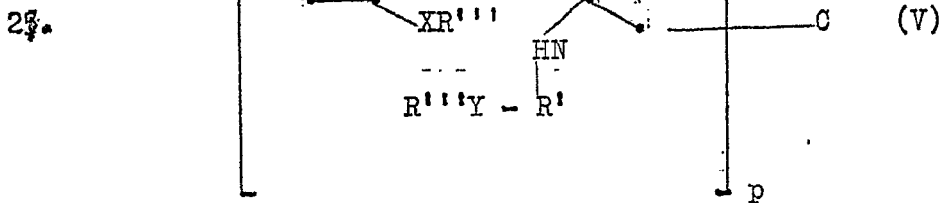
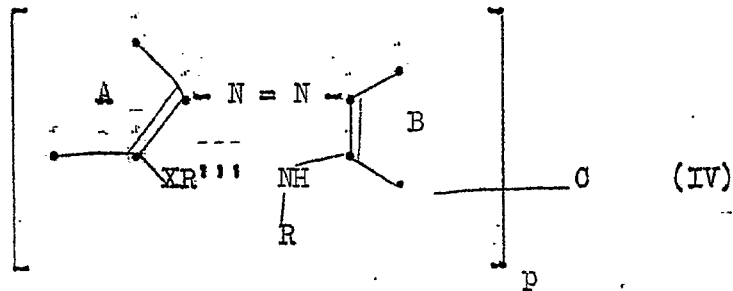
p tiene un valor de 1 o 2, y

cuando p es 1, C es un átomo de hidrógeno enlazado a uno de los radicales A, B, R o R' y R'', respectivamente, y

10. cuando p es 2, C es un enlace directo o un radical alquilénico, arilénico o aralquilénico que enlaza dos radicales A, B, R o R' y R'', respectivamente,

caracterizado porque comprende metalizar un compuesto de

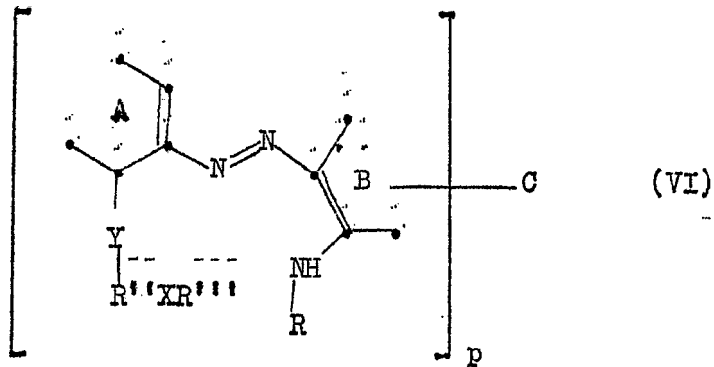
15. la fórmula



Bz



5.



en donde

R es hidrógeno o un radical metálico.

10.

2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la metalización se efectúa utilizando una solución o suspensión de cualquier sal o complejo apropiado del metal M.

15.

3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una suspensión de una sal de cobre zinc o níquel en un disolvente orgánico o una solución acuosa de una sal cúprica.

20.

4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza una solución acuosa de acetato de cobre, sulfato cupramónico o cupro rtrato sódico.

5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque la sal de zinc es sulfato de zinc.



6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza una solución de tetrahidrato de acetato de níquel en metilcellosolve.

5.

7. Un procedimiento para la obtención de un complejo metálico pigmentario.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 44 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 Septiembre 1974

P.a.

P. P.

JAIME IZQUIERDO
[Handwritten signature]

Firmado: JOSE L. MORA

[Handwritten mark]