



ESPAÑA

20 BIC. 19 ES 11 21 22

NUMERO 470722 A1

FECHA DE PRESENTACION  
13-Junio-1.978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente memoria y según el contenido de la memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
41 NUMERO P 27 27 531.6	18-6-77	R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B, C08J, C09D, D21H	52 PATENTE DE LA QUE LE DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------------------------	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEZCLAS DE COMPUESTOS ANIQUOS"

61 SOLICITANTE (S)  
HOECHST ANTIENGERSELSCHAFT (HOE 77/F 127)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
D-6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana

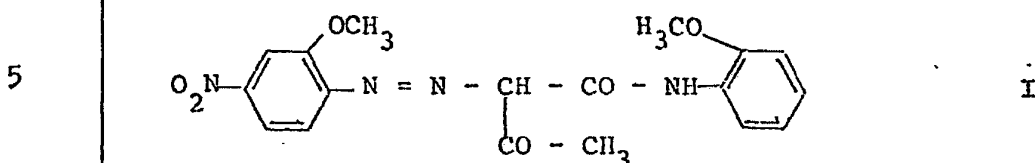
71 INVENTOR (ES)  
Dr. Heinrich Frölich y Dr. Klaus Hunger.

73 TITULAR (ES)

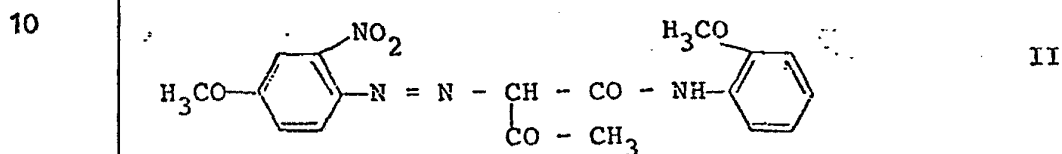
74 REPRESENTANTE  
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.472)

POOR QUALITY

1 Objeto de la invención son mezclas de 75 a 85 por ciento en peso del compuesto de la fórmula I



y 25 a 15 por ciento en peso del compuesto de la fórmula II



15 Objeto de la invención es además un procedimiento ventajoso para la preparación de las mezclas mencionadas, que se caracteriza porque se diazotan 0,75 a 0,85 equivalentes molares de 5-nitro-2-amino-anisol y 0,25 a 0,15 equivalentes molares de 3-nitro-4-amino-anisol y se copulan con 2-acetoacetilaminoanisol.

20 Objeto de la invención es además el empleo de las mezclas mencionadas como pigmento, especialmente para teñir e imprimir o estampar papel, materiales sintéticos, resinas naturales y sintéticas, caucho, seda de viscosa, ésteres o éteres de celulosa, poliolefinas, poliuretanos, poliacrilonitrilo o poli(tereftalatos de glicol) así como pa-

1 ra la preparación de tintas de impresión, colorantes para  
estampación, pinturas de barnices o pinturas en dispersión.

5 Las mezclas según la invención son obtenibles me-  
diante mezclado intenso de los componentes en la proporción  
de mezcla indicada, pero ventajosamente mediante la llama-  
da copulación mixta. Para ello las aminas mencionadas an-  
teriormente se diazotan por separado o preferiblemente en  
común según métodos usuales y se copulan, ventajosamente  
10 en presencia de agentes tensioactivos no iónicos, cationi-  
cos, anfóteros y preferentemente aniónicos, con 2-acetoace-  
tilamino-anisol.

15 La diazotación de las aminas puede efectuarse por  
ejemplo con nitritos de metales alcalinos o con ésteres al-  
cohólicos de ácido nitroso y con un ácido mineral, pero tam-  
bién con ácido nitrosilsulfúrico a temperaturas de aproxima-  
damente -20 hasta +30°C, preferentemente 0 hasta 20°C. En  
este caso, así como también en la copulación subsiguiente  
puede ser útil emplear una adición de agentes tensioactivos,  
tales como por ejemplo agentes dispersantes no ionógenos,  
20 aniónicamente activos o catiónicamente activos. La copula-  
ción se efectúa a temperaturas de aproximadamente -20 hasta  
+ 50°C, preferentemente 0 hasta 40°C, especialmente 10 has-  
ta 30°C.

25 La diazotación y copulación pueden realizarse tam-  
bién en presencia de adecuados disolventes orgánicos, tales

1 como por ejemplo ácido acético glacial, alcanoles inferiores, dioxano, formamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, piridina o N-metilpirrolidona.

5 Preferentemente, para el mejoramiento de la dispersabilidad, se añaden productos resinosos solubles en álcalis, por ejemplo resinas de colofonia, resinas polímeras de colofonia, jabones de resinas, resinas de colofonia modificadas químicamente, tales como resinas de maleato y colofonia, resinas alquídicas y otras resinas hidrocarbonadas procedentes de procesos de síntesis, con un índice de ácido elevado, o combinaciones de tales resinas entre sí.

10 Estas resinas pueden estar presentes en el producto del procedimiento con grupos libres, capaces de formar sales, o parcial o totalmente en forma de sales, por ejemplo con iones de metales alcalinotérreos. Puede ser también ventajoso realizar la copulación en presencia de un material insoluble finamente dividido, por ejemplo de sulfatos y de carbonatos de metales alcalinotérreos, dióxido de titanio o minerales arcillosos, así como también en presencia de materiales sintéticos orgánicos finamente divididos.

20

Las mezclas según la invención se distinguen por un elevado poder colorante, elevado brillo, muy buen barnizado transparente así como buenas propiedades reológicas. Las mezclas según la invención constituyen un amarillo normal verdoso puro, pero son de color amarillo más rojizo que

25

1 el componente de la fórmula I. El poder colorante y el to-  
no de color son muy similares al Amarillo pigmentario 12  
utilizado en gran medida en la industria de imprenta y es-  
tampación, pero frente a éste se distinguen por una soli-  
5 dez a la luz, claramente mejorada, así como por una superior  
transparencia, brillo superior y mejor capacidad de fluir  
en sistemas de aglutinantes. Debido a su poder colorante  
sorprendentemente elevado, las mezclas según la invención  
son superiores a mezclas análogas, que son obtenibles con  
10 utilización de 3-nitro-4-amino-anisol y 4-cloro-2-nitro-  
-anilina como componentes diazoicos.

En los ejemplos siguientes, los datos porcentua-  
les se refieren al peso, si no se indica otra cosa.

Ejemplo 1

15 28,6 g de 5-nitro-2-amino-anisol y 5 g de 3-nitro-  
-4-amino-anisol se transforman, en una mezcla de 61,5 g de  
ácido clorhídrico al 31% y 21 g de agua, en los clorhidra-  
tos, y a 0 hasta 10°C se diazotan con 34,5 g de solución de  
nitrito de sodio al 40%.

20 43,1 g de orto-anisidida de ácido acetoacético se  
disuelven en 600 g de agua y 40,7 g de lejía de sosa al 33%  
a temperatura ambiente y esta solución se mezcla con una so-  
lución de un agente dispersante aniónico, que contiene 3 g  
de sal sódica de éster diisodécilico de ácido sulfosuccíni-  
co. Después de esto la orto-anisidida de ácido acetoacético

25

200378

1 se precipita a partir de la solución a 15°C mediante adición de 23,1 g de ácido acético glacial para formar una suspensión fina y, después de aumentar el valor de pH a 6,5, se copula en el espacio de 1 hora mediante adición continua de la solución de sal diazónica clarificada. Después de esto se neutraliza la suspensión del producto de copulación y se mezcla con una solución de 5,6 g de una resina polímera de colofonia en 30 g de agua y 2 g de lejía de sosa a 33%, se calienta a 90°C, se mezcla a esta temperatura con una solución de 2 g de cloruro de calcio y se mantiene la temperatura durante 1 hora a 90°C. Mediante dilución con agua fría se enfría a continuación a 70°C y el pigmento acabado se filtra con succión, se lava, se seca y se muele.

#### 15 Ejemplo 2

20 43,1 g de orto-anisidida de ácido acetoacético se disuelven tal como está descrito en el ejemplo 1, en agua y en lejía de sosa y la solución se clarifica mediante filtración después de la adición de 2 g de tierra de infusorios. La solución clarificada se mezcla a continuación con una emulsión acuosa, que contiene 3,6 g de una mezcla de un aceite mineral de punto de ebullición de 180 a 330°C y de una sal de la fórmula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11-17}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COONa}$ . Después de esto se precipita el componente de copulación a 25 15°C con 23,1 g de ácido acético glacial para formar una

1 suspensión finamente dividida. Después de aumentar el va-  
lor de pH a 6,5 se copula con una solución de sal de dia-  
zónio, preparada según el ejemplo 1, en el espacio de 1  
hora. Se agita posteriormente durante 1 hora a temperatu-  
5 ra ambiente, se mezcla después de esto con una solución ca-  
liente de 3,5 g de colofonia y 31 g de una resina de malea-  
to y colofonia con un índice de acidez de 280 a 310 en 15 g  
de agua y 3,4 g de lejía de sosa al 33 % y se calienta en 45  
minutos a 70°C, se agita posteriormente durante 30 minutos  
10 a esta temperatura y se trata para formar el pigmento tal  
como está descrito en el ejemplo 1.

#### Ejemplo 3

43,1 g de orto-anisidida de ácido acetoacético se  
copulan tal como está descrito en el ejemplo 2. Directamen-  
15 te después de la copulación, se introducen en la suspen-  
sión del producto de copulación 0,9 g de  $H_2SO_4$  en forma  
de ácido sulfúrico diluido y después de esto se esparcen  
2 g de cloruro de bario cristalizado. Después de esto se  
agita posteriormente durante 1 hora y se continúa proce-  
diendo según el ejemplo 2.  
20

#### Ejemplo 4

25,2 g de 5-nitro-2-amino-anisol y 8,4 g de 3-ni-  
tro-4-amino-anisol se diazotan tal como está descrito en  
el ejemplo 1 y se copulan con 43,1 g de orto-anisidida de  
ácido acetoacético y se continúan tratando para formar el  
25

1 pigmento acabado. El pigmento obtenido es de color amarillo más rojizo que el obtenido según el ejemplo 1, pero se distingue por lo demás por propiedades similarmente buenas.

#### Ejemplo 5

5 20 g del polvo de pigmento obtenido según el ejemplo 1 se dispersan en un mezclador de tres rodillos en 113 g de un aglomerante para tintas offset/tipografía usual en el comercio y se imprimen sobre papel couché con una capa aplicada de tinta de 1,5 g/m<sup>2</sup>. Se obtiene una impresión de  
10 color amarillo de poder colorante muy elevado, aproximadamente en el tono de color de Amarillo pigmentario 12 con brillo sobresaliente, con barnizado transparente muy bueno y con una solidez a la luz que supera claramente la del Amarillo pigmentario 12. La pasta de estampación obtenida  
15 se distingue por una muy buena capacidad para fluir.

#### Ejemplo 6

Si se prepara análogamente al ejemplo 1, a partir de 33,6 g de 5-nitro-2-amino-anisol y 43,1 g de orto-anisidida de ácido acetoacético el pigmento de la constitución  
20 I y correspondiente con 33,6 g de 3-nitro-4-aminoanisol y 43,1 g de orto-anisidida de ácido acetoacético el pigmento de la constitución II y se mezclan ambos pigmentos intensamente en la proporción molar 0,85 : 0,15, mezclando los pigmentos pulverizados durante 16 horas sobre una mesa de rodillos, se obtiene un polvo pigmentario con aproximadamente  
25

1

las mismas propiedades que se obtienen según el ejemplo 1.

5

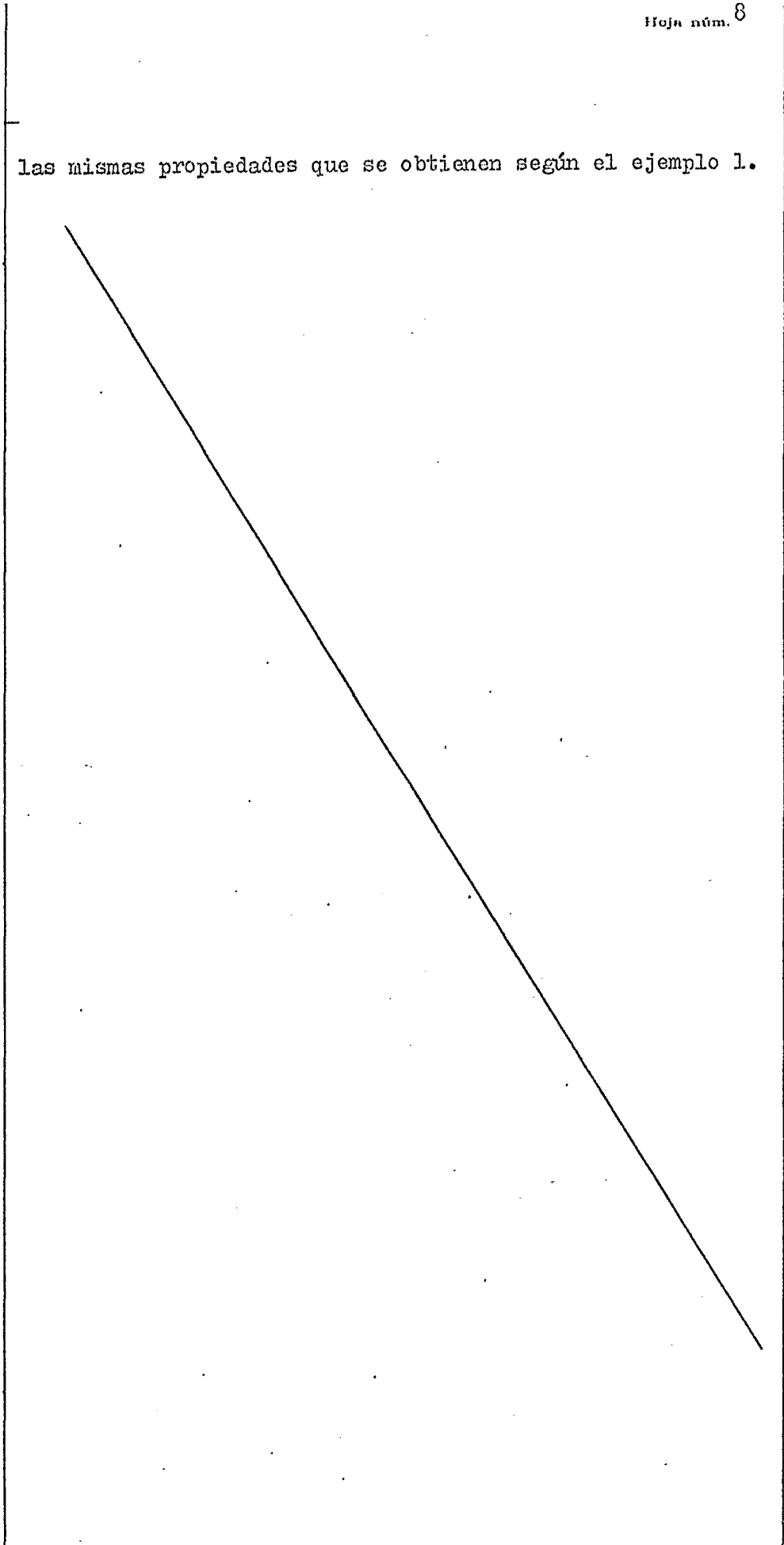
10

15

20

25

200378



1

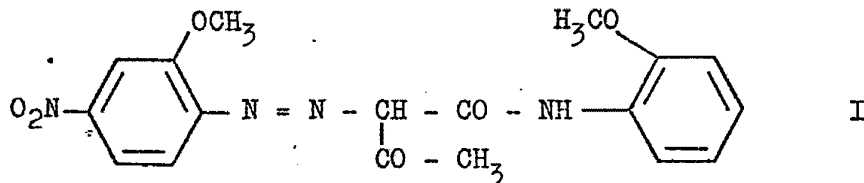
REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

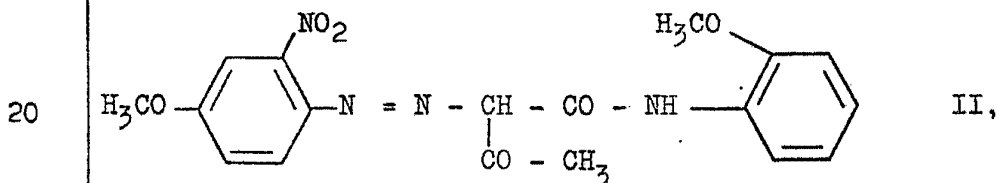
10

1ª.- Procedimiento para la preparación de mezclas de compuestos azoicos, constituidas por 75 a 85 por ciento en peso del compuesto de la fórmula I



15

y por 25 a 15 por ciento en peso del compuesto de la fórmula II



20

25

caracterizado porque se diazotan 0,75 a 0,85 equivalentes molares de 5-nitro-2-amino-anisol y 0,25 a 0,15 equivalentes molares de 3-nitro-4-amino-anisol y se copulan con 2-

1 -acetoacetilamino-anisol.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca  
racterizado porque la diazotación se efectúa a -20 hasta  
+30°C.

5 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª  
y 2ª, caracterizado porque la diazotación se efectúa a 0  
hasta 20°C.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca  
racterizado porque la copulación se efectúa a -20 hasta  
+50°C.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª  
y 4ª, caracterizado porque la copulación se efectúa a 0  
hasta 40°C.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca  
racterizado porque se añaden resinas solubles en álcalis.

7ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEZCLAS  
DE COMPUESTOS AZOICOS.

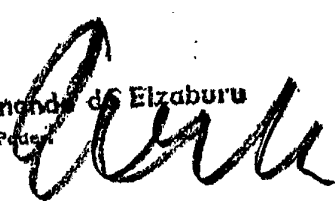
Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de DIEZ hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid, 13 JUN. 1978

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Poder



25

200378

VAL  
(MLF)