

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 9633-Sp.



27 A

30650

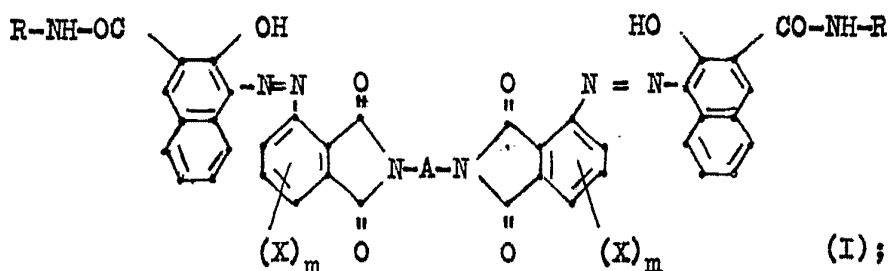
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de valiosos colorantes azoicos, libres de radicales sulfónicos, de fórmula general



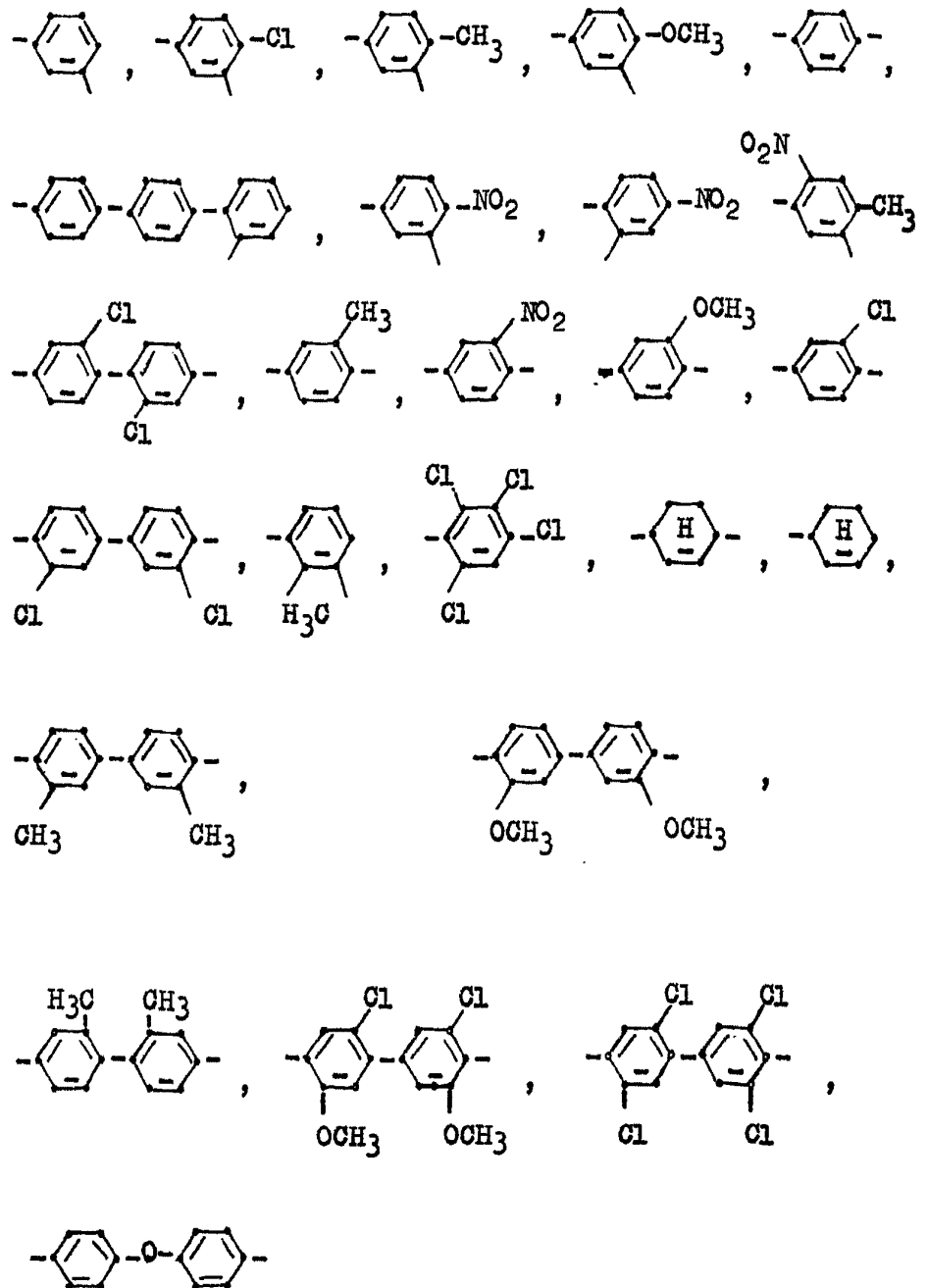
en la cual R significa restos aromáticos iguales o distintos, los restos X son sustituyentes iguales o distintos, m números enteros de 0 - 3 y A restos carbocíclicos o un resto heterocíclico.

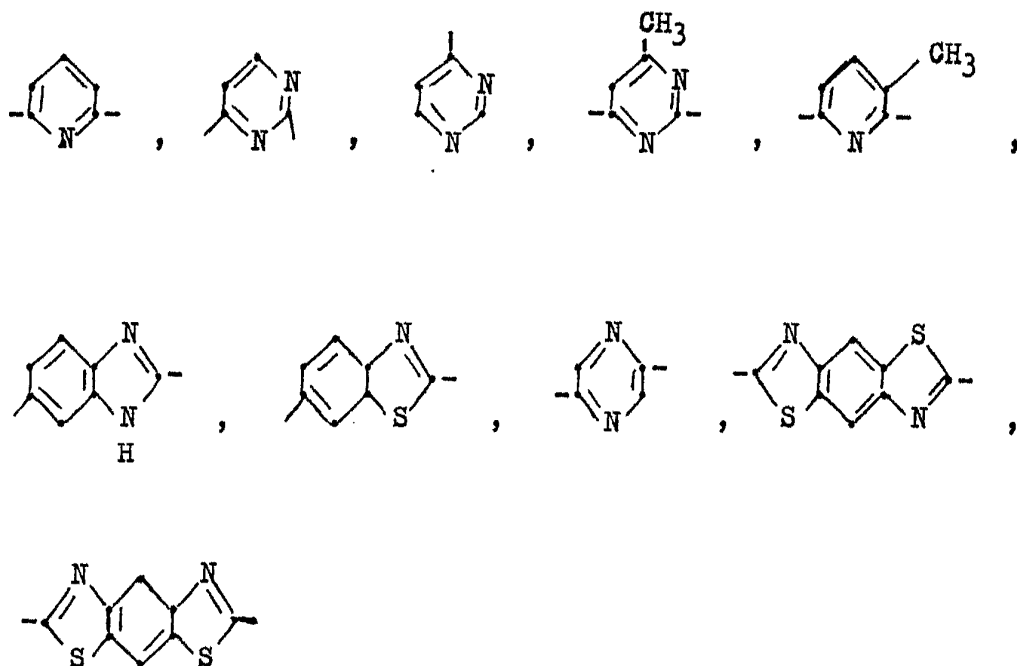
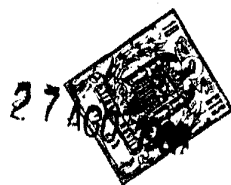
5. Los restos R pueden ser de uno o varios núcleos; preferentemente lo serán aquellos de la serie bencénica y naftalínica. Aquí son de mencionar, por ejemplo, los restos: fenilo, 2- ó 3- ó 4-metilfenilo-1, 2- ó 3- ó 4-clorofenilo-1, 2- ó 3- ó 4-metoxifenilo-1, 4-
10. -etoxifenilo-1, 2-metil-5-clorofenilo-1, 2-metil-4-metoxifenilo-1, naftilo-1 ó -2, 3-nitrofenilo-1, 2,4-dimetilfenilo-1, 2,4-dimetoxi-5-clorofenilo-1, 2,5-dimetoxi-4-clorofenilo-1, 2-metil-4-clorofenilo-1 y 2,5-dimetoxifenilo-1.
15. Sustituyentes X adecuados son, por ejemplo: los sustituyentes alquilo inferior, tal como metilo y etilo, cloro, nitro, alcoxi inferior, tal como metoxi y etoxi, fluor, bromo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, fenilsulfonilo, trifluormetilo y carbalcoxi, tal como
20. carbometoxi y carboetoxi.

El resto carbocíclico A es de la clase insaturada o saturada y puede ser de uno o varios núcleos.

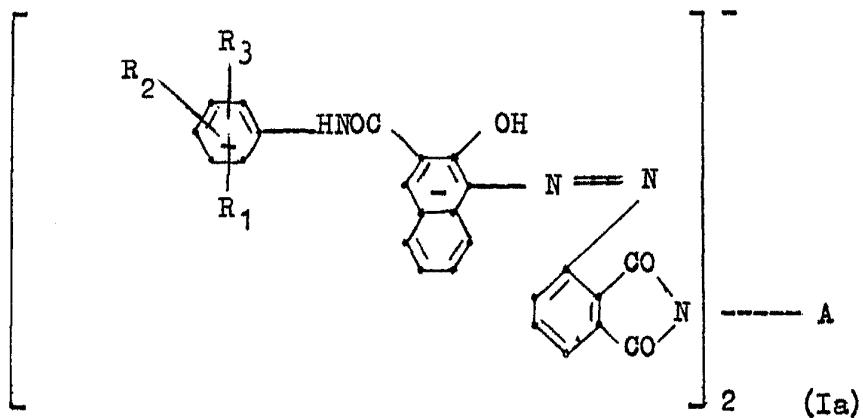


En el caso de los restos de varios núcleos éstos pueden estar ciclados o ligados entre sí mediante enlaces sencillos de carbono-carbono o también por miembros de puente alifáticos u otros. Ejemplos de restos A bivalentes adecuados son:



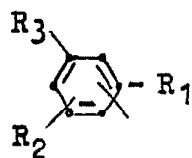


Un grupo de colorantes especialmente valiosos, dentro de los productos de fórmula (I), corresponde a la fórmula

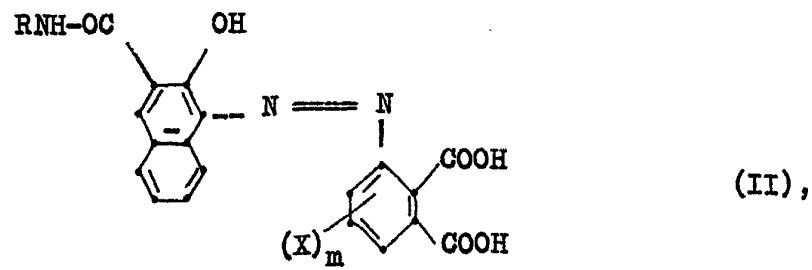




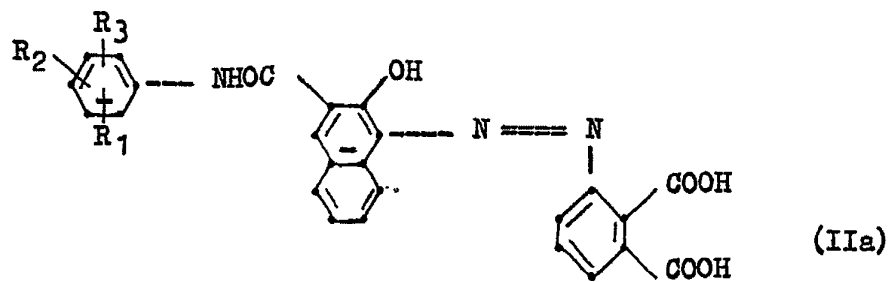
en la cual R_1 significa hidrógeno, metilo, cloro, ni-
tro, metoxi, etoxi, R_2 significa hidrógeno, metilo,
cloro, metoxi y R_3 hidrógeno y cloro. A tiene el sig-
nificado antes indicado.

5. Restos  adecuados son especialmente el
2- ó 3- ó 4-metilo, ó cloro, ó metoxifenilo-1, 2- ó 4-
-etoxifenilo-1, 2-metil-3-cloro- ó 2-metil-4-cloro-fe-
nilo-1, 2,5-diclorofenilo-1, 2,4-dimetil-fenilo-1 y naf-
tilo-1 ó -2.

10. El procedimiento para la obtención de los nuevos
colorantes azoicos de fórmulas (I) y (Ia) consiste en
hacer reaccionar compuestos azoicos de fórmula



en la cual R , X y m tienen el significado antes indica-
do, o bien compuestos azoicos de fórmula





5. en la cual R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado indicado, o derivados funcionales de estos ácidos azo-dicarboxílicos, especialmente los mono- ó diésteres, las mono-odiamidas, las dicarboxilimidas o los anhídridos, con diaminas de fórmula general



10. en la cual A tiene el significado antes indicado, en proporción molar de los componentes (II) o bien (IIa) con relación al componente (III) de aprox. 2:1, en presencia de medios de condensación ácidos, y los componentes se seleccionan de manera que los colorantes finales estén libres de radicales ácidos sulfónico. La reacción de los componentes de partida se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico o mezclas de disolventes de alto punto de ebullición, pudiendo también los mismos colorantes asumir la función de disolvente orgánico. La condensación se realiza a temperatura más elevada, por lo general en la zona entre 80° hasta 240° C y preferentemente entre 130° C y 180° C.

15. Los colorantes monoazoicos (II) y (IIa) se obtienen en la forma usual mediante diazotación de los ácidos aminoftálicos, en caso dado sustituidos, o sus derivados funcionales, y copulación con arilideno-(3) del ácido 2-hidroxi-naftoico, seleccionándose los componentes libres de radicales sulfónicos. Para esto se pueden emplear, por ejemplo, los siguientes componentes diazoicos: el ácido 3-amino-ftálico, el mono- y diéster del



- ácido 3-amino-ftálico, tal como el 3-amino-ftalato mono metílico-(1) o el 3-aminoftalato dimetílico, la 3-aminoftalimida, el ácido 3-amino-6-metil-ftálico, el ácido 3-amino-4-metil-ftálico, el ácido 3-amino-5-metil-ftálico, el ácido 3-amino-5-nitro-ftálico, el ácido 3-amino-6-nitro-ftálico, el ácido 3-amino-5-metoxi-ftálico, el ácido 3-amino-4-metoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-metoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-cloro-ftálico, el ácido 3-amino-4-cloro-ftálico, el ácido 3-amino-6-bromo-ftálico, el ácido 3-amino-6-fluor-ftálico, el ácido 3-amino-5,6-dimetoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-ciano-ftálico, el ácido 3-amino-5-metoxi-6-atoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-metilsulfonil-ftálico, el ácido 3-amino-6-trifluormetil-ftálico, el ácido 3-amino-5-carboetoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-carboetoxi-ftálico.

- Como componentes de copulación entran por ej. en consideración: el 2-hidroxi-naftoico-(3)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-o-anisiduro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-p-anisiduro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-o-toluiduro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-p-toluiduro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-3'-nitroaniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2',4'-dimetil)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2'-cloro)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(4'-cloro)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2'-metil-5'-cloro)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2',4'-dimetoxi-5'-cloro)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2'-metil-4'-cloro)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2'-metil-4'-metoxi)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-[naftil(1')]-amida, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-[naftil(2')]



5. -amida, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2',5'-dimetoxi)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(4'-etoxi)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(4'-acetilamino)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(4'-benzoilamino)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2'-etoxi)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2',3'-dimetil)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(3',5'-dimetil)-aniluro, el 2-hidroxi-naftoico-(3)-(2'-metoxi-5'-cloro)-aniluro.

10. De los ácidos ftálicos sustituidos mencionados se pueden emplear también los mono- y diésteres alquílicos, arílicos, aralquílicos, los anhídridos o las imidas. Los ésteres son, en comparación con los ácidos dicarboxílicos libres, en un disolvente orgánico de alto punto de ebullición empleado en la condensación, frecuentemente de mejor solubilidad.

15. Para la condensación según el presente procedimiento de los compuestos azoicos se pueden emplear por ej. las diaminas (III) siguientes:

20. 1,4-diamino-2-cloro-benceno, 1,4-diamino-2-metil-benceno, 1,4-diamino-2,5-dimetil-benceno, 1,4-diamino-2-nitro-benceno, 1,4-diamino-2-metil-5-metoxi-benceno, 1,4-diamino-2-metoxi-benceno, 1,4-diamino-2,5-dietoxi-benceno, 1,3-diamino-benceno, 1,3-diamino-4-metil-benceno, 1,3-diamino-4-cloro-benceno, 1,3-diamino-4-metoxi-benceno, 1,3-diamino-4-metil-6-nitro-benceno, 1,3-diamino-2,4,5,6-tetracloro-benceno, 1,4-diamino-2,3,5,6-tetracloro-benceno, 1,2-diamino-benceno, 1,2-diamino-4-nitro-benceno, 1,3-diamino-2-metil-benceno, 1,4-diamino-benceno, 4,4'-diamino-2,2'-dicloro-difenilo, 4,4'-diamino-3,3'-dicloro- ó -3,3'-dimetil- ó -3,3'-dimetoxi-difenilo,
- 25.
- 30.



- 4,4'-di-amino-di-fenilo, 4,4'-di-amino-2-nitro-di-fenilo, 4,4'-di-amino-3-metil-di-fenilo, 4,4'-di-amino-3,3'-di-to-xi-di-fenilo, 4,4'-di-amino-2,2'-di-metil-di-fenilo, 4,4'-di-amino-3,3'-di-metil-6,6'-di-nitro-di-fenilo, 4,4'-di-amino-2,2'-di-cloro-5,5'-di-metoxi-di-fenilo, 4,4'-di-amino-2,2', 5,5'-tetra-cloro-di-fenilo, 4,4'-di-amino-3,3', 5,5'-tetra-metil-di-fenilo, 4,4'-di-amino-octa-cloro-di-fenilo, 4,4'-di-amino-di-fenil-éter, 4,4'-di-amino-di-fenil-sulfón, 3,3'-di-amino-4,4'-di-cloro-di-fenil-sulfon, hexa-hidro-fe-nil-en-dia-mi-na-1,4, hexa-hidro-fe-nil-en-dia-mi-na-1,3, 4,4'-di-amino-di-fenil-cetona, 3,3'-di-amino-di-fenil-cetona, 3,3'-di-amino-4,4'-di-cloro-di-fenil-cetona, 4,4'-di-amino-di-fe-nil-metano, 4,4'-di-amino-di-ben-cilo, 3,3'-di-amino-di-fenil-metano, 4,4'-di-amino-3,3' y 5,5'-tetra-cloro-di-fenil-metano, 4,4'-di-amino-estil-beno, 4,4'-di-amino-ben-zaniluro, 2,8-di-amino-criseno, 1,4-di-amino-naftalina, 2,7-di-amino-naftalina, 2,6-di-amino-naftalina, 2,6-di-amino-piridina, 3,6-di-amino-piracina, 2,6-di-amino-benzotiazol, 2-(4'-ami-no-fe-nil)-5-amino-benzotiazol, 2,5-bis-(4'-aminofenil)-ox-dia-zol, 4,4'-di-amino-di-fenil-úrea, 4,4'-di-amino-3,3'-di-metoxi-estil-beno, 2-(4'-aminofenil)-6-amino-benzotia-zol, 2,7-di-amino-fluoreno, 2,7-di-amino-di-fenil-en-óxido, 2,7-di-amino-di-fenil-en-sulfon, 2,5-bis-(4'-aminofenil)-tia-dia-zol, 2,6-bis-(4'-aminofenil)-tria-zol, 1,4-di-amino-an-tra-qui-nona, 1,5-di-amino-an-tra-qui-nona, 2,6-di-amino-piri-mi-dina.

Para la condensación de los colorantes monoazoi-cos (II) o bién (IIa) con las diaminas (III) en disol-ventes orgánicos de alto punto de ebullición son de men-cionar por ej. los siguientes disolventes que hierven



5. por encima de 80°: benceno, tolueno, xiloles, cloroben-
ceno, o-, m-, p-diclorobenceno, triclorobencenos, nitro
benceno, quinolina, ácido acético glacial, ciclohexano,
1,2,3,4-tetrahidronaftalina, naftalina, tetracloroetile
no, di-n-butiléter, anisol, difeniléter, decalina y mez
clas de estos disolventes.

10. Como medios de condensación ácidos entran por ej.
en consideración: ácido acético, ácido propiónico, ace-
tato sódico anhidro, cloruro de cinc, cloruro férrico,
cloruro de aluminio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico,
ácido oxálico, ácido fórmico, trifluoruro bórico y ácido
ortofosfórico.

15. La reacción de los compuestos dicarboxi-diazoci-
cos (II) o bien (IIa), o bien de sus derivados funcio-
nales, con los componentes diamínicos (III) se efectúa
en proporción de aproximadamente 2:1. Muchas veces es
deseable un reducido exceso del componente (II) o bien
(IIa) para hacer reaccionar totalmente el componente
(III).

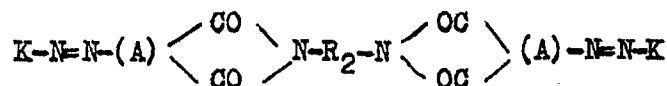
20. Según la selección de los componentes (II) o
bien (IIa) se pueden sintetizar colorantes simétricos
y asimétricos de Fórmula (I).

25. Los productos obtenidos según el presente proce-
dimiento son valiosos pigmentos colorantes cuyas tona-
lidades de color se encuentran preferentemente en la zo-
na amarillo hasta rojo tirando a azul. Los colorantes
se obtienen parcialmente en forma amorfa, principalmente
sin embargo en forma cristalina con buenos rendimientos.
Se caracterizan por buena solidez a los disolventes, a
30. la luz y a la migración así como por buena estabilidad



5. a la temperatura y se emplean preferentemente para el teñido de materiales sintéticos, tales como por ej. cloruro polivinílico que contenga reblandecedores y polimerizados mixtos y de tampón de acrilonitrilo-butadieno-estírol, lacas, papeles y para la preparación de tintas de impresión y pastas de pigmentación.

En la patente belga 652 251 ya se han descrito colorantes de pigmento con una fórmula general



10. en la cual K se define como resto de un componente de copulación arbitrario, A como sistema aromático o heterocíclico y R₂ como resto bivalente de alquilo, arilo, aralquilo o hetero.

15. La patente, sin embargo, no contiene no un solo ejemplo para un colorante de la fórmula general allí indicada y ni siquiera un ejemplo para siquiera uno solo de los componentes K, A y R₂. Por lo demás, la patente contiene sólo muy pocos datos y éstos muy generales sobre el procedimiento para la obtención de los colorantes de pigmento.

20. En los ejemplos siguientes significan las partes en peso; las indicaciones de temperatura con grados centígrados.

Ejemplo 1

25. 65 partes de ácido s-amino-ftálico se disuelven en 600 partes de ácido clorhídrico diluido (5:1) y a



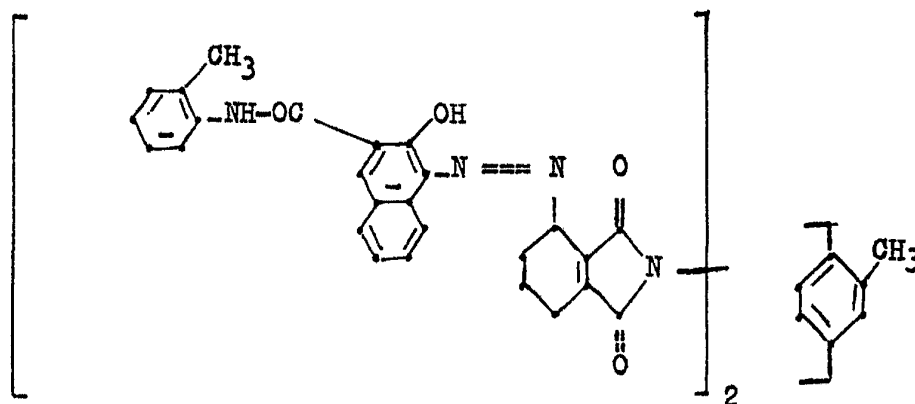
0-5° se diazotiza con una solución de 25 partes de nitrito sódico en 100 partes de agua. El nitrito en exceso se destruye con ácido amidosulfónico.

5. La suspensión diazoica se vierte en una solución enfriada a 5-10° de 100 partes de 2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-toluiduro en 700 partes de etanol, a la que se agregó una solución de 100 partes de sosa cáustica en 200 partes de agua. A continuación se sigue agitando aún durante 4 horas a 10-15°, la mezcla de reacción se pone a un pH de 1-2 mediante adición de ácido clorhídrico al 10%, el colorante se aspira, se lava con agua hasta liberar del ácido y se seca a 80°. Se obtienen así 160 partes de ácido monoazo-o-dicarbóxico.
- 10.
15. 9,8 partes de este colorante se suspenden en 500 partes de o-diclorobenceno, se agregan 50 partes de ácido acético glacial y se calienta durante 2 horas a 100-120°. Después se agregan 1,22 partes de 1,4-diamino-2-metil-benceno y se calienta durante otras 10-12 horas a 130-140°. El pigmento se aísla a 50-60°, se lava con 100 partes de o-diclorobenceno caliente a 50°, en 4 porciones, y se seca en vacío a 80° hasta obtener un peso constante. Se obtienen 7,6 partes del pigmento disazoico rojo de fórmula
- 20.

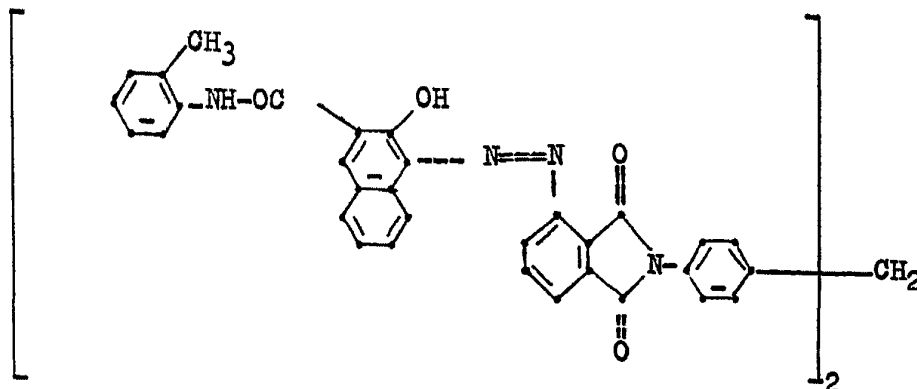
27 AGO.



- 14 -

Ejemplo 2

- 9,80 partes del colorante azoico de ácido 3-ami
noftálico diazotado y 2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-tolui-
duro se calientan en una mezcla de 500 partes de o-di-
5. clorobenceno y 50 partes de ácido acético glacial du-
rante 2 horas a 120°. Después se agregan 1,98 partes
de 4,4'-diamino-difenilmetano y se mantiene durante
otras 12-15 horas a 120-130°. El pigmento precipitado
se aspira a 50-60°, se lava con 50 partes de o-dicloro
10. benceno caliente y se seca en vacío a 80° hasta obte-
ner un peso constante. Se obtienen 7,1 partes del colo-
rante de pigmento rojo tirando a amarillo de fórmula

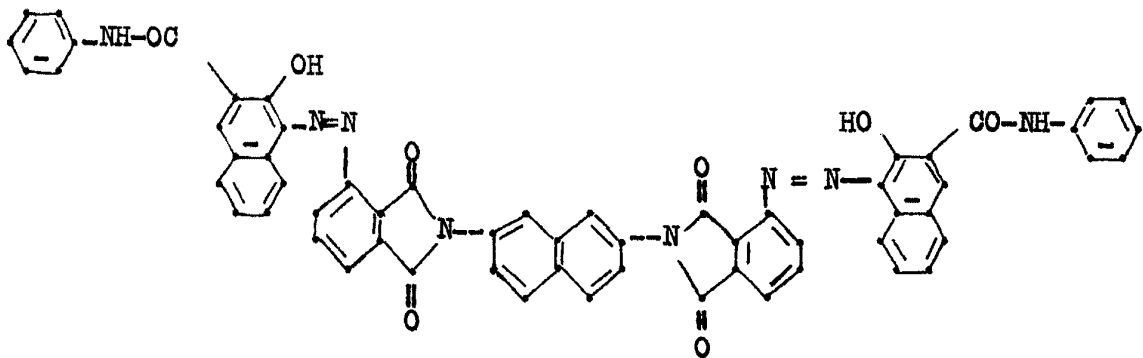




El pigmento se destaca por una muy buena solidez a la luz. Su capacidad de sobrelacado a 130° es asimismo muy buena.

Ejemplo 3

5. 9,60 partes del colorante monoazoico de ácido 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-naftoico-(3)-aniluro se suspenden en 250 partes de clorobenceno, se agregan 25 partes de ácido acético glacial y se calienta durante 1 hora a 100°. Después se agregan 1,58 partes
10. de 2,7-diamino-naftalina y se calienta durante otras 10-12 horas a 120°. El pigmento se aspira a aproximadamente 50°, se lava con 50 partes de clorobenceno caliente a 50° y se seca en vacío a 80°. Se obtienen 8,25 partes del colorante de pigmento rojo de fórmula
- 15.



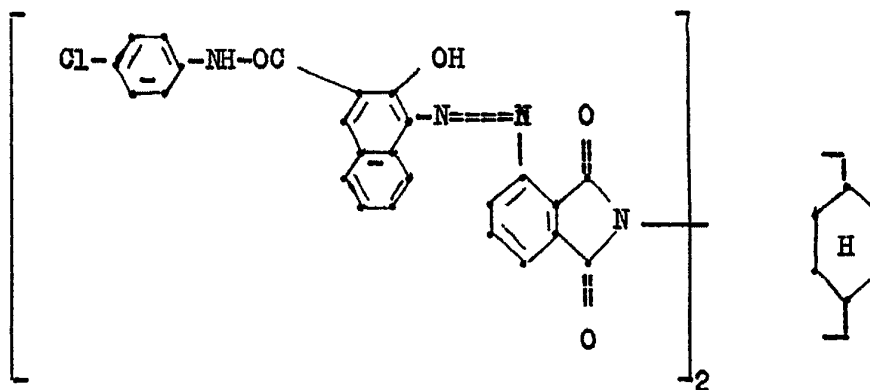
Ejemplo 4

44,5 partes de ácido 3-amino-ftálico se suspenden en 500 partes de agua, se agregan 250 partes de hielo y 80 partes de ácido clorhídrico concentrado y

27 AGO. 1962

a 0-5° se diazota con una solución de 17,2 partes de nitrito sódico en 100 partes de agua. El nitrito en exceso se destruye con ácido amidosulfónico.

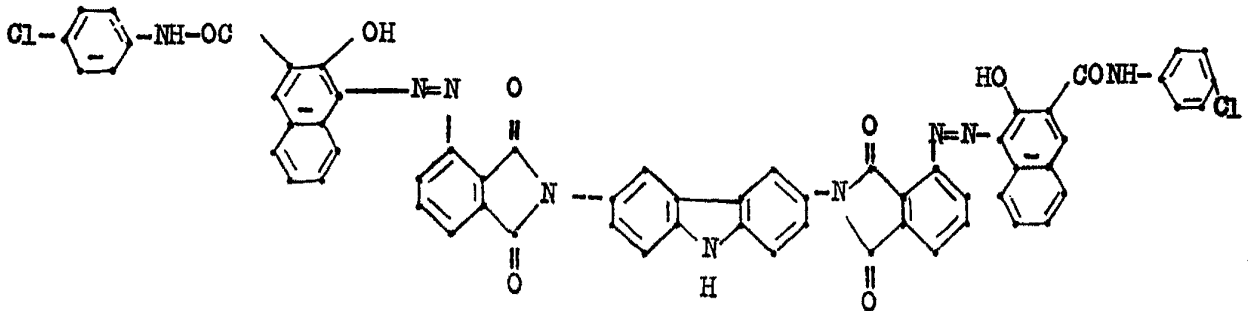
5. 74 partes de 2-hidroxi-naftoico-(3)-4'-cloro-aniluro se suspenden en 200 partes de etanol, se agregan 400 partes de una sosa cáustica al 10% y la suspensión diazoica de arriba se introduce a 5-10°, en porciones. Tan pronto esté terminada la copulación se acidifica con ácido clorhídrico semi-concentrado,
10. el colorante se aspira, se lava neutro con agua y se seca a 80°. Se obtienen 106 partes del compuesto monoazoico, 10,3 partes del compuesto monoazoico obtenido se calientan en 250 partes de o-diclorobenceno y 25 partes de ácido acético durante 2 horas a 100°. Se
15. agregan entonces 1,14 partes de hexahidro-feniendiami-na-1,4 y se mantiene durante otras 20 horas a 130-140°. El pigmento precipitado se aspira a 40°, se lava con o-diclorobenceno caliente y bencina ligera y a 60° se seca hasta dar un peso constante. Se obtienen 9,2 partes
20. del colorante disazoico rojo brillante de fórmula





Ejemplo 5


5. 10,3 partes del colorante monoazoico de ácido 3-amino-ftálico y 4'-cloroaniluro-(3) del ácido 2-hidroxi-naftoico-(3)-4'-cloroaniluro se calientan en 500 partes de o-diclorobenceno y 50 partes de ácido acético glacial durante 4 horas a 120°. Se agregan entonces 1,97 partes de 3,6-diamino-carbazol y se mantiene durante otras 10 horas a 135°. El pigmento precipitado se aspira, se lava con 150 partes de o-diclorobenceno caliente a 50° y se seca en vacío a 80°. Se obtienen 10,6 partes del colorante de pigmento rojo, intenso de color, de fórmula



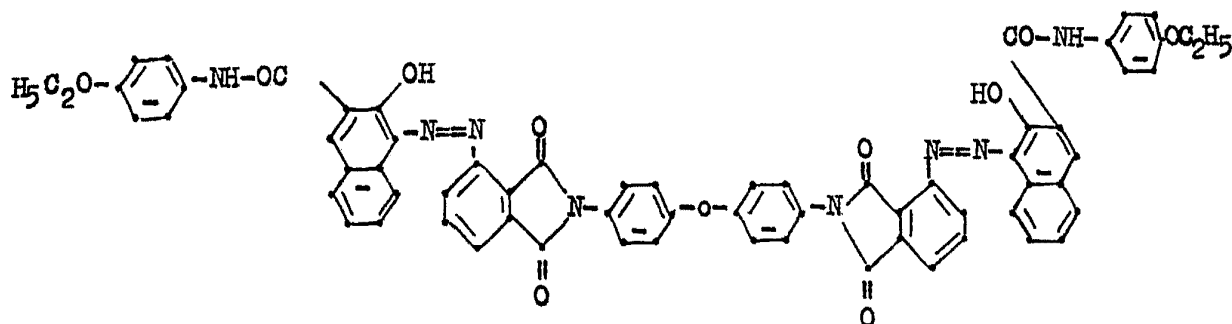
Ejemplo 6

15. 90 partes de ácido 3-amino-ftálico se suspenden en 1000 partes de agua, se agregan 500 partes de hielo y 162 partes de ácido clorhídrico concentrado y a 0-5° se diazota con una solución de 34,5 partes de nitrito sódico en 200 partes de agua.

154 partes de 2-hidroxi-naftoico-(3)-4'-etoxi-

27 AGO. 

5. -aniluro se suspenden en 300 partes de alcohol, se agrega una solución de 80 partes de sosa cáustica en 200 partes de agua, se introducen 500 partes de hielo y entonces se introduce la suspensión diazoica de arriba a 5-10° y en porciones. Terminada la copulación se acidifica con ácido clorhídrico semiconcentrado, se aspira, se lava neutro con agua y se seca a 80°. El rendimiento en colorante monoazoico asciende a 218 partes. El colorante se transforma en el anhídrido calentando durante
10. 2 horas en 1000 partes de clorobenceno con 100 partes de anhídrido del ácido acético a aproximadamente 100°. Se aspira, se lava ulteriormente con bencina ligera, se seca a 80° y se obtienen 179 partes de anhídrido del ácido monoazo-o-dicarboxílico del p.f. 296-8°. 10,0 partes del anhídrido y 2,0 partes de éter 4,4'-diaminodifenílico se calientan en 500 partes de o-diclorobenceno y 50 partes de ácido acético glacial durante 12 horas a 130-140°, a continuación se aspira el pigmento a 60°, se lava con o-diclorobenceno caliente y se seca en vacío a 80°. El rendimiento en pigmento de fórmula
- 20.

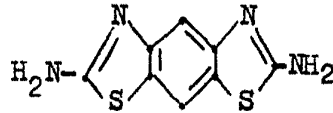




asciende a 10,8 partes. El producto posee buena solidez a la luz y al sobrelacado.

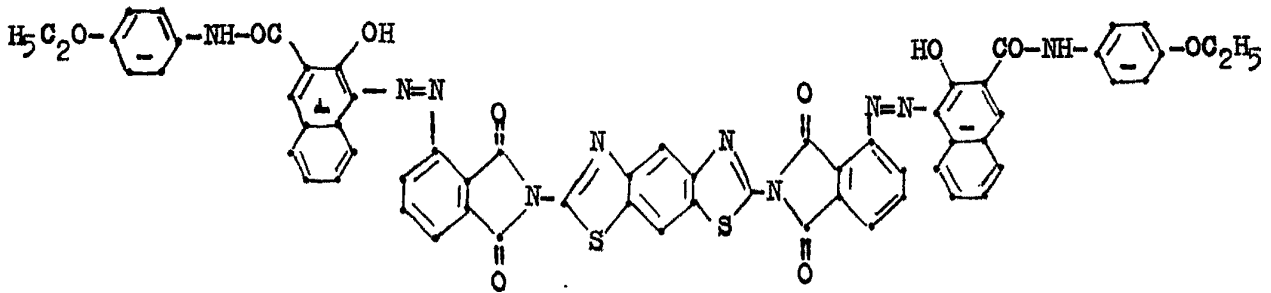
Ejemplo 7

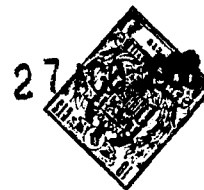
5. 10,5 partes del colorante azoico de ácido 3-amino-ftálico y 2-hidroxinaftoico-(3)-4-etoxi-aniluro se calientan en 500 partes de clorobenceno con 50 partes de ácido acético durante 3 horas a 100°. Después se agregan 2,22 partes del diamino-benzbistiazol de la fórmula siguiente



10. y se calienta durante otras 12 horas a 130°. El pigmento precipitado se aspira a 60°, se lava con 100 partes de clorobenceno caliente a 50° y a continuación con 200 partes de bencina ligera y se seca. El rendimiento asciende a 11,1 partes de pigmento rojo de la fórmula siguiente

15.



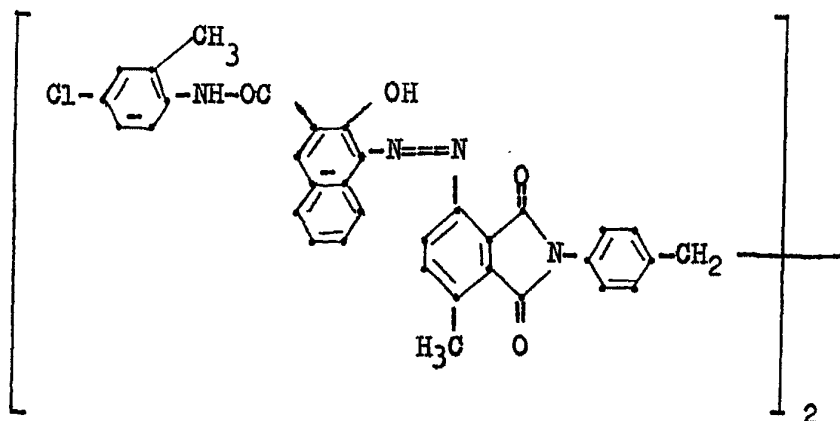


Ejemplo 8

5. 19,5 partes de ácido 3-amino-6-metil-ftálico se suspenden en 250 partes de agua, se agregan 150 partes de hielo y 35 partes de ácido clorhídrico concentrado y se diazota con una solución de 7,0 partes de nitrito sódico en 40 partes de agua. Se elimina el nitrito en exceso con ácido aminosulfónico.

10. 31,2 partes de 2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-metil-4'-cloroaniluro se suspenden en 40 partes de etanol, se agregan 160 partes de sosa cáustica al 10% y 100 partes de hielo y a 10-15° se introduce la suspensión diazoica. Se sigue agitando durante 1-2 horas a temperatura ambiente, con ácido clorhídrico semiconcentrado se pone a un pH de 2, el colorante se aspira, se lava neutro con agua y se seca a 80°. El rendimiento asciende a 15. 46 partes de monocolorante.

20. 10,9 partes de este monocolorante se calientan en 120 partes de o-diclorobenceno y 20 partes de ácido acético glacial durante 4 horas a 120°, después se agregan 2,12 partes de 4,4'-diamino-dibencilo y se mantiene durante 20 horas a 135°. El pigmento precipitado se aspira a 50°, se lava con o-clorobenceno caliente a 50° y se seca en vacío a 80° hasta obtener un peso constante. Rendimiento: 10,2 partes de pigmento disazoico de fórmula
25. la



Ejemplo 9

21 partes de ácido 3-amino-6-metoxi-ftálico se suspenden en 250 partes de agua, se agregan 150 partes de hielo y 35 partes de ácido clorhídrico concentrado y a 0-5° se diazota con una solución de 7,0 partes de nitrito sódico en 40 partes de agua.

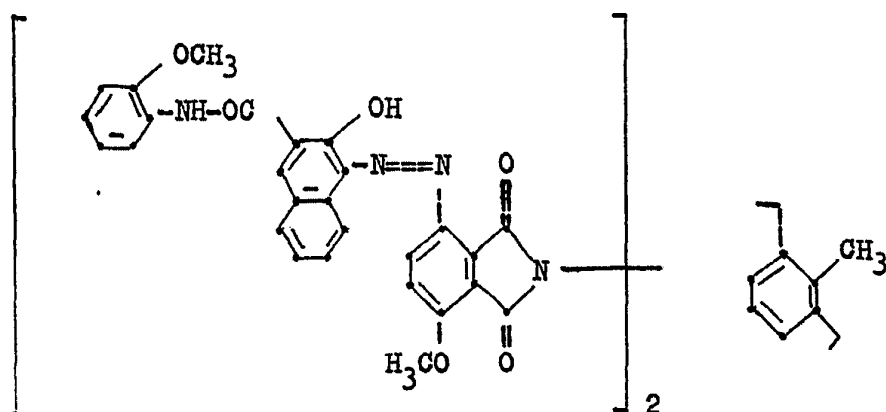
30 partes de 2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-metoxi-aniluro se suspenden en 40 partes de etanol, se agregan 160 partes de sosa cáustica al 10% y 100 partes de hielo y a 5-10° se introduce en porciones la suspensión diazotica de arriba. A continuación se sigue agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, se acidifica con ácido clorhídrico (1:1), el colorante se aspira, se lava neutro con agua y se seca.

15. Rendimiento: 45 partes de colorante monoazoico.

10,8 partes de este colorante se calientan en 250 partes de clorobenceno y 25 partes de ácido acético durante 2 horas a 110°, se agregan 1,22 partes de 1,3-diamino-2-metil-benceno y se mantiene durante otras 10 horas a 125°. El producto obtenido se aspira a 40°, se la-

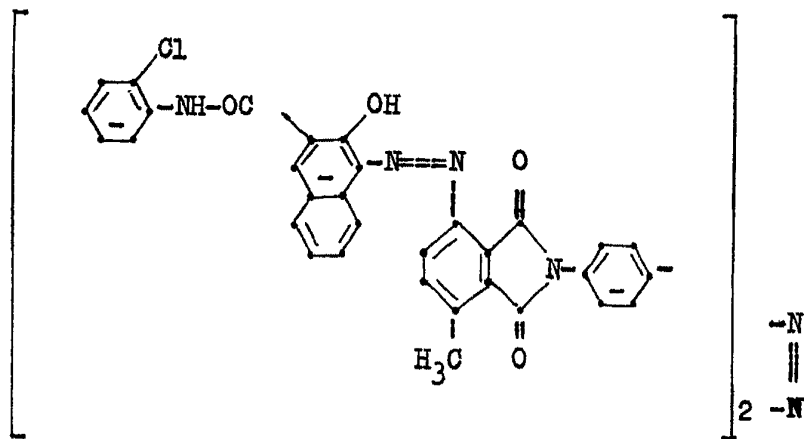
27 ACO. 1961

va con 100 partes de clorobenceno caliente a 40° y se seca en vacío hasta obtener constancia en el peso. Se obtienen 9,4 partes del colorante de pigmento de fórmula



5. Ejemplo 10

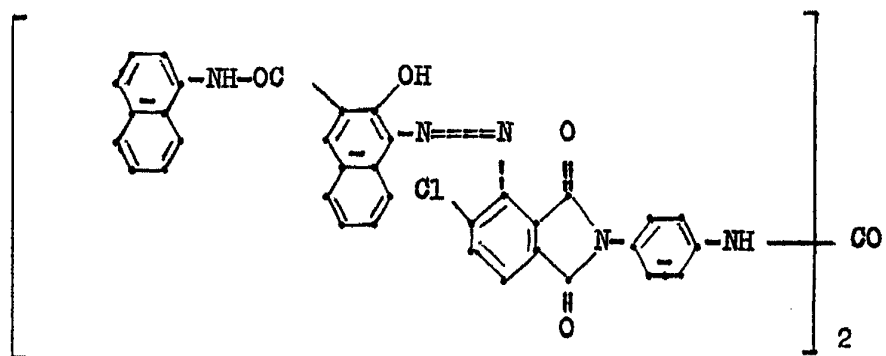
10,9 partes del colorante monoazoico de ácido 3-amino-6-metil-ftálico diazotado y 2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-cloroaniluro se calientan en 500 partes de tetralina y 50 partes de ácido propiónico durante 3 horas a 120°. Después se agregan 2,12 partes de 4,4'-diamino-azobenceno y se mantiene aún durante 12 horas a 120°. Se aspira a 50°, se lava con 100 partes de tetralina caliente a 50° y se seca en vacío a 80° hasta obtener peso constante. Se obtienen 10,2 partes del colorante disazoico de fórmula



Ejemplo 11

11,4 partes del colorante azoico de ácido 3-amino-4-cloropftálico y 2-hidroxi-naftoico-(3)-[naftil-(1)]-amida se calientan en 500 partes de o-dicloro-benceno y 50 partes de ácido acético durante 2 horas a 120°, se agregan 2,42 partes de 4,4'-diamino-difenilúrea y se mantiene durante otras 15 horas a 130-140°. Se aspira el colorante de pigmento precipitado a 50°, se lava ulteriormente con o-diclorobenceno caliente y se seca a 80° en vacío.

Rendimiento: 11,1 partes de colorante de fórmula



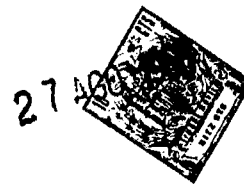


Trabajando según los procedimientos indicados más arriba pero empleando, en lugar de los componentes diazoicos, los componentes de copulación y las diaminas allí mencionadas los componentes diazoicos y de copulación y las diaminas indicadas en la tabla a continuación, empleándose los ácidos 3-amino-ftálicos en forma de ácidos libres o como anhídridos, se obtienen asimismo valiosos colorantes de pigmento rojo.

Componente diazoico	Componente de copulación	Diamina
Acido 3-aminoftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)-aniluro	4,4'-diamino-difenilmetano
"	"	4,4'-diamino-difeniléter
"	"	1,4-diamino-hexahidrobenceno
"	"	1,3-diamino-2-metil-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilúrea
"	2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-toluiduro	4,4'-diamino-difeniléter
"	"	4,4'-diamino-dibencilo
"	"	1,4-diamino-hexahidrobenceno
"	"	4,4'-diamino-difenilúrea
"	"	4,4'-diaminobenzaniluro
"	"	2,7-diamino-naftalina
"	2-hidroxi-naftoico-(3)-4'-cloroaniluro	1,4-diamino-2-metil-benceno
"	"	1,3-diamino-benceno
"	"	1,3-diamino-2-metil-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilmetano
"	"	4,4'-diamino-difeniléter
"	"	4,4'-diamino-difenilsulfón
"	"	2,7-diamino-naftalina
"	2-hidroxi-naftoico-(3)-4'-etoxi-aniluro	1,3-diamino-benceno
"	"	1,3-diamino-2-metil-benceno
"	"	1,4-diamino-hexahidro-benceno
"	"	4,4'-diamino-estilbeno
"	"	4,4'-diamino-difenilúrea
"	"	4,4'-diamino-azobenceno
"	2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-anisiduro	4,4'-diamino-difeniléter
"	"	4,4'-diamino-difeniltioéter
"	"	4,4'-diamino-difenilsulfón
"	"	4,4'-diamino-difenilmetano
"	"	4,4'-diamino-benzaniluro
"	"	4,4'-diamino-difenilúrea



Acido 3-amino-6-me toxi-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- -aniluro	1,3-diamino-benceno 4,4'-diamino-difenilsulfon 4,4'-diamino-difenilmetano 2,7-diamino-naftalina 4,4'-diamino-difeniléter
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -4'-cloroaniluro	1,3-diamino-2-metil-benceno 2,7-diamino-difenilexoxido 4,4'-diamino-difenilmetano 4,4'-diamino-difeniléter 2,7-diamino-naftalina
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -2'-toluiduro	1,4-diamino-hexahidrobenceno 2,7-diamino-naftalina 4,4'-diamino-difenilmetano 4,4'-diamino-difeniléter
"	"	"
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -4'-etoxianiluro	1,4-diamino-2-metil-benceno 4,4'-diamino-difeniléter 4,4'-diamino-difenilsulfon
"	"	"
Acido 3-amino-6-me toxi-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- -aniluro	1,4-diamino-hexahidrobenceno 4,4'-diamino-difenilúrea 2,7-diamino-difenilénóxido 4,4'-diamino-difenilsulfon 4,4'-diamino-difenilmetano 4,4'-diamino-difeniléter 2,7-diamino-naftalina
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -4'-cloroaniluro	4,4'-diamino-difenilúrea 4,4'-diamino-difenilsulfon 1,4-diamino-2-metil-benceno 4,4'-diamino-difenilmetano 4,4'-diamino-difeniléter 2,7-diamino-naftalina
"	"	"
"	"	"
"	"	"
Acido 3-amino-6- cloro-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- -aniluro	1,4-diamino-2-metil-benceno 4,4'-diamino-difeniléter 4,4'-diamino-difenilmetano
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -4'-cloroaniluro	4,4'-diamino-difeniléter 4,4'-diamino-difenilmetano
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -2'-toluiduro	1,3-diamino-2-metil-benceno 4,4'-diamino-difeniléter 4,4'-diamino-difenilúrea
"	"	"
"	"	"
Acido 3-amino-4- -metoxi-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- -aniluro	1,4-diamino-2-metil-benceno 4,4'-diamino-difenilmetano 4,4'-diamino-difeniléter
"	"	"
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -2'-toluiduro	1,3-diamino-benceno 4,4'-diamino-difenilmetano 4,4'-diamino-difenilúrea
"	"	"
"	"	"



Acido 3-amino-4-me toxi-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- -4'-cloroaniluro	1,4-diamino-2-metil-benceno 4,4'-diamino-difenilmetano 4,4'-diamino-difeniléter
"	"	"
Acido 3-amino-4- -cloro-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- -aniluro	1,3-diamino-2-metil-benceno 4,4'-diamino-difenilmetano 4,4'-diamino-difenilúrea
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -4'-cloroaniluro	4,4'-diamino-difeniléter
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -2'-toluiduro	4,4'-diamino-difenilmetano
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -4'-etoxi-aniluro	4,4'-diamino-difenilsulfon
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- 2'-metoxi-aniluro	4,4'-diamino-difeniléter
Acido 3-amino-ftá lico	2-hidroxi-naftoico-(3)- (4'-acetilamino)-aniluro	1,4-diamino-benceno 4,4'-diamino-difenilo 4,4'-diamino-difenilmetano 2,7-diamino-naftalina 4,4'-diamino-2,2'-diclorodife nilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetildife nilo
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -(4'-benzoilamino)-ani- luro	1,4-diamino-benceno 4,4'-diamino-difenilo 4,4'-diamino-difenilmetano 4,4'-diamino-2,2'-dicloro-di fenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil-di fenilo
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -(2'-metil-4'-metoxi)- -aniluro	1,4-diamino-benceno 4,4'-diamino-difenilo 4,4'-diamino-difenilmetano
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -(2'-etoxi)-aniluro	1,4-diamino-benceno 4,4'-diamino-difenilo 4,4'-diamino-difenilmetano
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- (2'-metil-4'-cloro) ani- luro	1,4-diamino-benceno 4,4'-diamino-difenilo 4,4'-diamino-2,2'-dicloro-di fenilo
"	"	"
"	"	"
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -(2'-toluiduro)	4,4'-diamino-difenilmetano
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -(4'-etoxi)-aniluro	4,4'-diamino-difenilmetano



Acido 3-amino-ftálico
"

2-hidroxi-naftoico-(3)-
-(4'-etoxi)-aniluro
"

4,4'-diamino-difenilmetano
4,4'-diamino-difenilo

Ejemplo 12

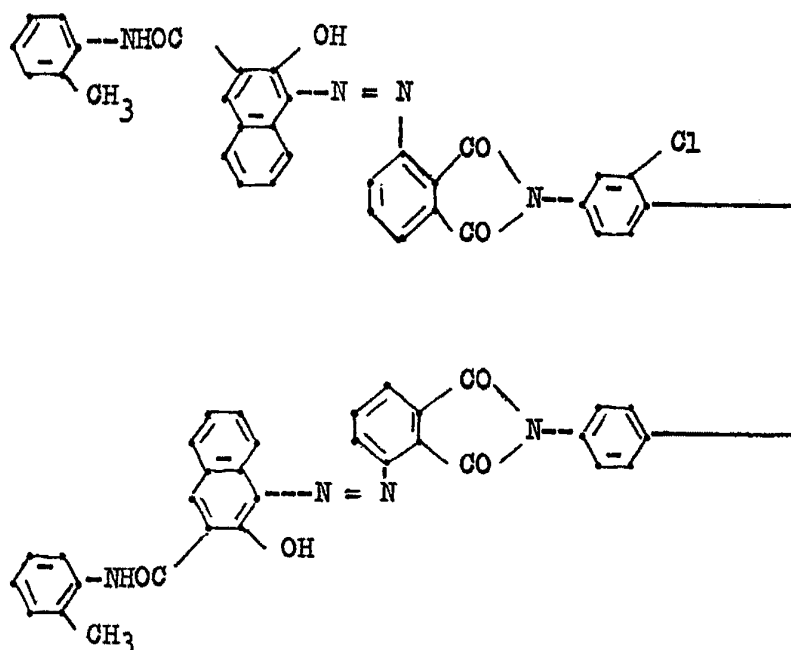
5. 65 partes de ácido 3-amino-ftálico se disuelven en 600 partes de ácido clorhídrico diluido (5:1) y a 0-5° se diazota con una solución de 25 partes de nitrato sódico en 100 partes de agua.

10. La solución diazoica se copula con una solución enfriada a 5-10° de 100 partes de 2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-toluiduro en 700 partes de etanol, a la que se ha agregado una solución de 100 partes de sosa cáustica en 200 partes de agua. A continuación se sigue agitando aún durante 4 horas a 10-15°, la mezcla de reacción se pone a un pH de 1-2 mediante adición de ácido clorhídrico al 10%, el colorante se aspira, se lava con agua hasta liberar del ácido y se seca a 80°. Se obtienen así
15. 160 partes de ácido mono-azo-dicarboxílico.

20. 20 partes de este ácido monoazo-o-dicarboxílico ó 19 partes del correspondiente anhídrido del ácido monoazo-o-dicarboxílico, cuya obtención se describe en el párrafo siguiente, se calientan en 1000 partes de o-diclorobenceno y 50 partes de ácido acético glacial (o en 1000 partes de ácido acético glacial) con 5,1 partes de 2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo durante 20-30 horas a 140-150° (al trabajar en ácido acético glacial, bajo reflujo). Después se enfría a 50-60°, se aspira el pigmento precipitado,
25. se lava con 500 partes de clorobenceno caliente a 80° y se seca en vacío a 80°. El rendi-



miento asciende a 20-22 partes del colorante de pigmento rojo de la composición.



5. Para la obtención del anhídrido del ácido monoazo-
-o-dicarboxílico de arriba se suspenden 50 partes de ácido monoazo-o-dicarboxílico en 400 partes de clorobenceno, se agregan 40 partes de anhídrido de ácido acético y se calienta durante aproximadamente 2 horas a 120°, se enfría a 20°, se aspira, para retirar el anhídrido del ácido acético se lava con 200 partes de metanol y se seca a 80°. Se obtienen así 42 partes del anhídrido del ácido monoazo-o-dicarboxílico del p.f. 332-5°.

15. Para la obtención del pigmento se puede trabajar también produciendo en forma intermedia primeramente, bajo ausencia de la diamina, el anhídrido del ácido monoazo-o-dicarboxílico calentando durante aproximadamente 2 ho-



ras con ácido acético glacial en o-diclorobenceno y agregando después la diamina.

5. El pigmento obtenido según las indicaciones de arriba posee una intensidad de color buena hasta muy buena, así como solidez al sobrelacado, a la luz y a la migración. Es, entre otros, adecuado para teñir materiales sintéticos; por ej. las elaboraciones del pigmento en PVC a temperaturas hasta 70°C y bajo presión de larga duración no emigran al PVC sin teñir.

10. Si se trabaja según el procedimiento indicado en este ejemplo, pero, en lugar del componente diazoico, el componente de copulación y la diamina allí mencionados, se emplean los componentes diazoicos y de copulación y las diaminas mencionadas en la tabla a continuación, empleándose los ácidos aminoftálicos en forma de ácidos libres o como anhídrido, se obtienen así mismo valiosos colorantes de pigmento rojo.

Componente diazoico	Componente de copulación	Diamina
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-toluiduro	4,4'-diamino-difenil
"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo
"	"	3,3'-dimetil-4,4'-diamino-difenilo
"	"	3,3'-dimetoxi-4,4'-diamino-difenilo
"	"	1,4-diamino-benceno
"	2-hidroxi-naftoico-(3)-2',4'-dimetoxi-5'-cloro)-aniluro	4,4'-diamino-difenilo
"	"	2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo
"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo
"	"	1,4-diamino-benceno
"	2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-anisiduro	4,4'-diamino-difenilo
"	"	2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo



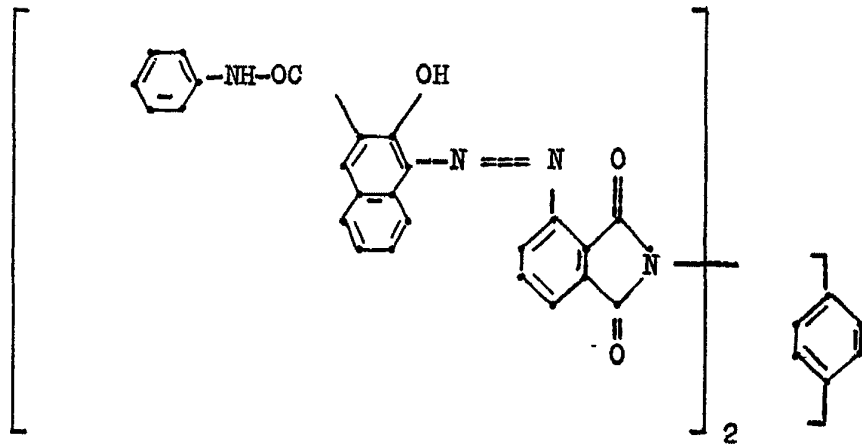
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- -2'-anisiduro	3,3'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	3,3'-dimetil-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	3,3'-dimetoxi-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	1,4-diamino-benceno
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -(2'-metil-3'-cloro)- -aniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	3,3'-dimetil-4,4'-diamino- -difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -(2'-metil-5'-cloro)- -aniluro	4,4'-diamino-difenilo
"	"	2,2'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	3,3'-dimetil-4,4'-diamino- -difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -(2',5'-dicloro)-aniluro	4,4'-diamino-difenilo
"	"	2,2'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	3,3'-dimetil-4,4'-diamino- -difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- -(2',5'-dimetoxi-4'-clo ro)-aniluro	2,2'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	1,4-diamino-benceno
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- - <u>naftil</u> -(2')- <u>amida</u>	4,4'-diamino-difenilo
"	"	2,2'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino- -difenilo
"	"	1,4-diamino-benceno

Ejemplo 13

9,60 partes del colorante monoazotico de ácido 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-naftoico-(3)-aniluro se calientan en 500 partes de clorobenceno y 50 partes de ácido acético glacial durante 2 horas a 100°.



5. A continuación se agregan 1,08 partes de 1,4-diamino-benceno y se calienta durante otras 12 horas a 120-130°. El pigmento precipitado se aspira a 50-60°, se lava con 100 partes de clorobenceno caliente a 60° y se seca en vacío a 80° hasta obtener constancia en el peso. Se obtienen 7,2 partes del colorante de pigmento rojo de fórmula



10. El colorante posee buena solidez al sobrelacado y a la luz. Su solidez a la migración en cloruro polivinílico es excelente. Debido a su excelente solidez al calor se puede elaborar el pigmento en polimerizados mixtos y de tampón de acrilnitrilo-butadieno-estireno.

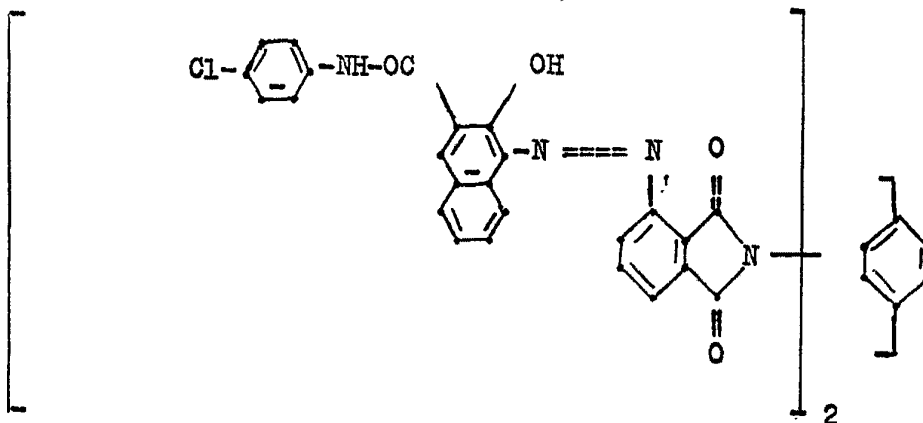
Ejemplo 14

15. 10,3 partes del colorante monoazoico de ácido 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-naftoico-(3)-4'-cloroaniluro se calientan en 250 partes de o-diclorobenceno y 25 partes de ácido acético glacial durante 2-3 horas a 120°, después se agregan 1,08 partes de 1,4-diaminobenceno y se mantiene durante 8 horas a 130°.

20.

27 AGO. 1956
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
SECRETARÍA DE ECONOMÍA

El pigmento se aspira a 60°, se lava con 100 partes de o-diclorobenceno caliente y se seca en vacío. Se obtienen 9,2 partes del colorante diazoico rojo brillante de fórmula



5. El pigmento posee excelente solidez al sobrelacado, a la luz y a la migración. Su estabilidad al calor es asimismo excelente de manera a aproximadamente 240 se puede elaborar en polimerizados mixtos y de tapón de acrilonitrilo-butadieno-estireno, sin descomponerse.
- 10.

Ejemplo 15

- 90 partes de ácido 3-amino-ftálico se suspenden en 1000 partes de agua, se agregan 500 partes de hielo y 162 partes de ácido clorhídrico concentrado y a 0-5° se diazota con una solución de 34,5 partes de nitrito sódico en 200 partes de agua.
- 15.

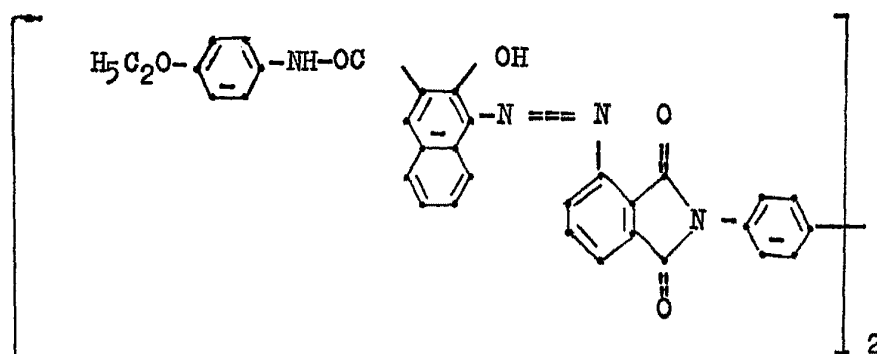
154 partes de 2-hidroxi-naftoico-(3)-4'-etoxi-aniluro se suspenden en 300 partes de alcohol, se agre



- ga una solución de 80 partes de sosa cáustica en 200 partes de agua, se introducen 500 partes de hielo y entonces se introduce la suspensión diazoica de arriba a 5-10°, en porciones, Terminada la copulación se acidifica con ácido clorhídrico semi-concentrado, se aspira, se lava neutro con agua y se seca a 80°. El rendimiento en colorante monoazoico asciende a 218 partes. El colorante se transforma en el anhídrido calentando durante 2 horas en 1000 partes de clorobenceno con 100 partes de anhídrido del ácido acético.

5. Se aspira, se lava ulteriormente con bencina ligera, se seca a 80° y se obtienen 179 partes del anhídrido del ácido monoazo-o-dicarboxílico, p.f. 296-8°.

10. 10,0 partes del anhídrido y 1,84 partes de 4,4'-diamino-difenilo se calientan en 500 partes de o-diclorobenceno y 50 partes de ácido acético glacial durante 12 horas a 130-140°, el pigmento precipitado se aspira a 60°, se lava con 100 partes de o-diclorobenceno caliente a 50° y 100 partes de bencina ligera y se seca.
15. Se obtienen 9,2 partes del colorante disazoico rojo de fórmula

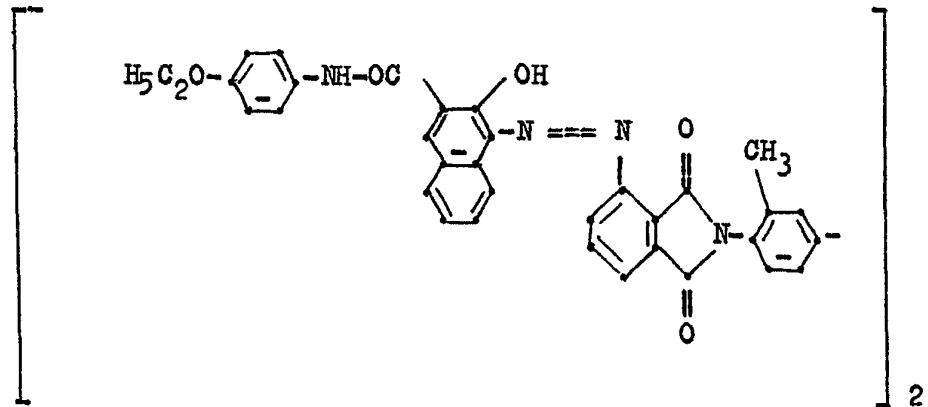




el pigmento posee muy buena solidez a la luz y al sobre lacado.

Ejemplo 16

5. 10,5 partes del colorante monoazoico de ácido 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-naftoico-(3)-4'-etoxi-aniluro se calientan en 500 partes de clorobenceno y 50 partes de ácido acético glacial durante 4 horas a 120°, después se agregan 2,12 partes de 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-difenilo y se mantiene durante otras 20 horas a 130-135°. El pigmento precipitado se aspira a aprox. 60°, se lava con 100 partes de clorobenceno caliente y se seca en vacío a 80° hasta obtener constancia en el peso. Se obtienen 10,8 partes del colorante de pigmento rojo brillante de fórmula



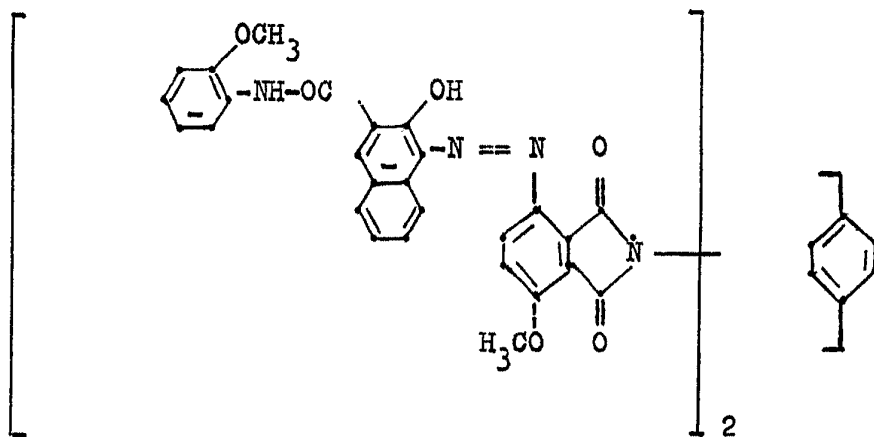
15. Ejemplo 17

21 partes de ácido 3-amino-6-metoxi-ftálico se suspenden en 250 partes de agua, se agregan 150 partes de hielo y 35 partes de ácido clorhídrico concentrado y a 0-5° se diazota con una solución de 7,0 partes de ni-



trito sódico en 40 partes de agua.

- 30 partes de 2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-metoxi-aniluro se suspenden en 40 partes de etanol, se agregan 160 partes de sosa cáustica al 10% y 100 partes de hielo y a 5-10° se introduce la suspensión diazoica de arriba en porciones. A continuación se sigue agitando durante 2 horas a temperatura ambiente, se acidifica con ácido clorhídrico (1:1), el colorante se aspira, se lava neutro con agua y se seca. Rendimiento 45 partes
10. de colorante monoazoico, 10,8 partes de este colorante se calientan en 250 partes de clorobenceno y 25 partes de ácido acético glacial durante 2 horas a 110°, se agregan 1,08 partes de 1,4-diamino-benceno y se mantiene durante otras 10 horas a 125°. Se aspira el producto precipitado a 40°, se lava con 100 partes de clorobenceno caliente a 40° y se seca en vacío a 60° hasta tener constancia en el peso. Se obtienen 9,4 partes del colorante de pigmento de fórmula

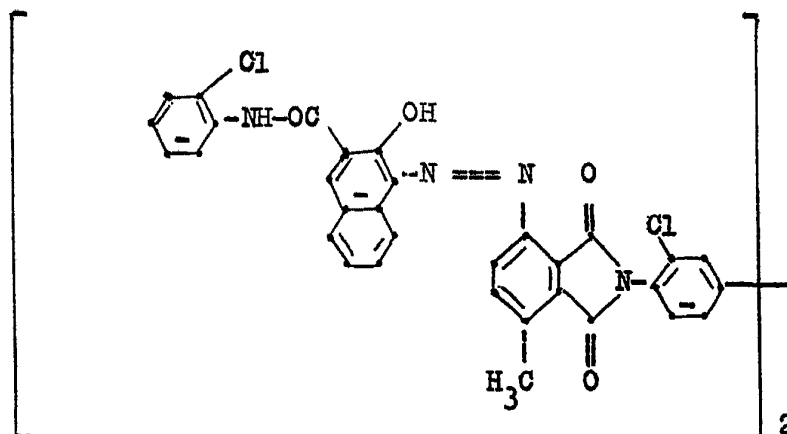


Ejemplo 18

20. 10,9 partes del colorante monoazoico de ácido



5. 3-amino-6-metil-ftálico diazotado y 2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-cloroamiluro se calientan en 500 partes de tetralina y 50 partes de ácido propiónico durante 3 horas a 120°. Después se agregan 2,53 partes de 3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo y se mantiene aún durante 12 horas a 120°. Se aspira a 50°, se lava con 100 partes de tetralina caliente a 50° y se seca en vacío a 80° hasta tener peso constante. Se obtienen 10,2 partes del colorante disazoico de fórmula



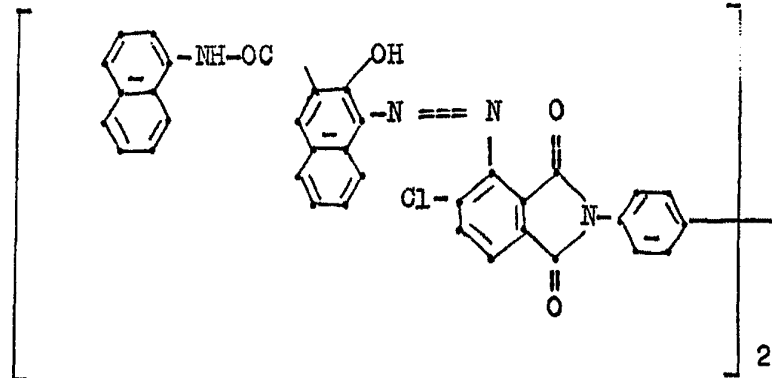
10. Ejemplo 19

15. 11,4 partes del colorante azoico de ácido 3-amino-4-cloro-ftálico diazotado y 2-hidroxi-naftoico-(3)-[naf-til-(1)-] amida se calientan en 500 partes de o-dicloro-benceno y 50 partes de ácido acético glacial durante 2 horas a 120°, se agregan 1,84 partes de 4,4'-diamino-difenilo y se mantiene durante otras 15 horas a 130-140°. Se aspira el colorante de pigmento precipitado a 50°, se lava con o-diclorobenceno caliente y se seca a 80° en vacío.

27 AGU.



Rendimiento: 11,1 partes de colorante de fórmula



Si se trabaja según los ejemplos de arriba, pero en lugar de los componentes diazoicos, los componentes de copulación y las diaminas allí mencionados se emplean los componentes diazoicos y de copulación y diaminas indicados en la tabla, empleándose los ácidos 3-amino-ftálicos en forma de ácidos libres, o como anhídridos, se obtienen asimismo valiosos colorantes de pigmento rojo.

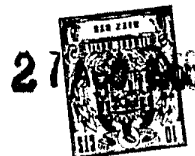
Componente diazoico	Componente de copulación	Diamina
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)-aniluro	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dicloro-difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil-difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)-4'-cloroaniluro	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dicloro-difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil-difenilo



Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- 2'-cloro-aniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro- -difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil- -difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- 4'-etoxi-aniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro- -difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- [naftil-(1)]-amida	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro- -difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil- -difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi- -difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- 3'-nitraniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro- -difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil- -difenilo
Acido 3-amino-6-mé- toxi-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- aniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro- -difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil- -difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- 4'-cloroaniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro- -difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil- -difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- 2'-toluiduro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro- -difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dicloro- -difenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil- -difenilo
"	"	4,4'-diamino-difenilo



Acido 3-amino-6- metoxi-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- 4'-etoxi-aniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-di- fenilo
Acido 3-amino-4- cloro-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- aniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-di- fenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil-di- fenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- 2'-toluiduro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-di- fenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil-di- fenilo
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- 4'-cloro-aniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-dife- nilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil-di- fenilo
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- 4'-etoxi-aniluro	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-di- fenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetilo-di- fenilo
"	"	1,4-diamino-benceno
Acido 3-amino-6- metil-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)- aniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-di- fenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil-di- fenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)- 4'-cloroaniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-di- fenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil-di- fenilo
"	"	4,4'-diamino-difenilo
Acido 3-amino-6- cloro-ftálico	"	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-di- fenilo
"	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetil-di- fenilo

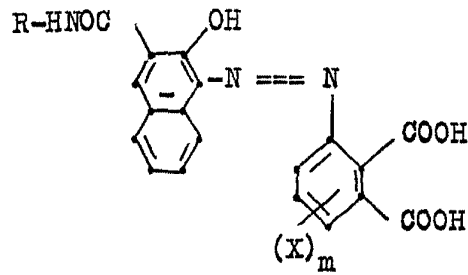


Acido 3-amino-6-cloro-ftálico	2-hidroxi-naftoico-(3)-aniluro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dimetil-difenilo
"	2-hidroxi-naftoico-(3)-2'-toluiduro	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-2,2'-dicloro-difenilo

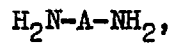
NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
5. También se hace constar que el invento corresponde a una s Solicitudes de Patentes, presentadas en Alemania con fechas 27 de agosto de 1965, No. F 47.014 IVc/22a, y 11 de marzo de 1966 No. F 48.637 IVc/22a; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS"; ca racterizándose por lo siguiente:
10. 15.

1ª.- "Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos", caracterizado porque compuestos azoicos de fórmula

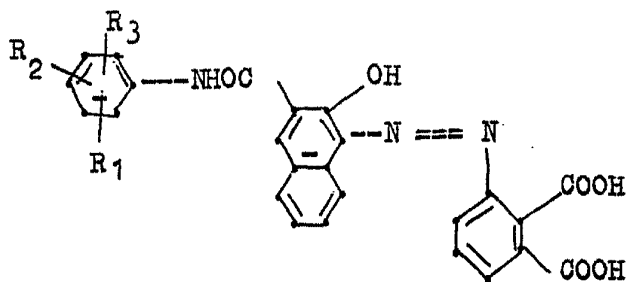


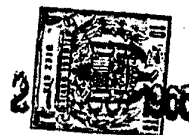
en la cual R significa un resto aromático, X un sustituyente y m un número entero de 0 hasta 3, o derivados funcionales de estos ácidos dicarboxílicos, se hacen reaccionar con compuestos diamínicos de fórmula



5. en la cual A significa un resto carbocíclico o un resto heterocíclico, en proporción molar de aproximadamente 2:1, en presencia de medios de condensación ácidos y aquí se seleccionan los componentes de manera que los colorantes finales queden libres de radicales sulfónicos.

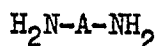
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto dicarboxi-azoico se emplea un compuesto de fórmula





en la cual R_1 significa hidrógeno, cloro, metilo, nitro, etoxi o metoxi, R_2 hidrógeno, cloro, metilo o metoxi y R_3 hidrógeno o cloro, o los derivados funcionales de este ácido dicarboxílico.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos compuestos diamínicos de fórmula



10. en los cuales A significa un resto carbocíclico saturado o sin saturar, de uno o varios núcleos, en el cual, en el caso de restos de varios núcleos, éstos o bien se ciclizan o bien se enlazan entre sí directamente a través de enlaces carbono-carbono o a través de miembros de puente alifáticos u otros.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque como compuesto diamínico se emplea el 1-4-diamino-benceno, el 2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo, el 4,4'-diamino-difenilmetano, el 4,4'-diamino-difenilo, el 4,4'-diamino-difeniléter, el 4,4'-diamino-difenilsulfon o la 2,7-diamino-naftalina.

20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la condensación se efectúa en un disolvente orgánico de elevado punto de ebullición, preferentemente que hierva por encima de los 80° , preferentemente en mono-, di- ó triclorobencenos, xilolenos, nitrobencenos, tetralina, decalina o quinolina, a temperatura más elevada.
- 25.



6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de ácido acético y/o ácido propiónico como medio de condensación.

5.

7ª.- "Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 43 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid 27 AGO. 1968

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACFBO Y MODEY
p. p. Firmado: A. GARCIA BRANCO