

334972

27 D



PATENTE DE INVENCION

Le A 9805.Sp.-

Memoria Descriptiva

sobre:

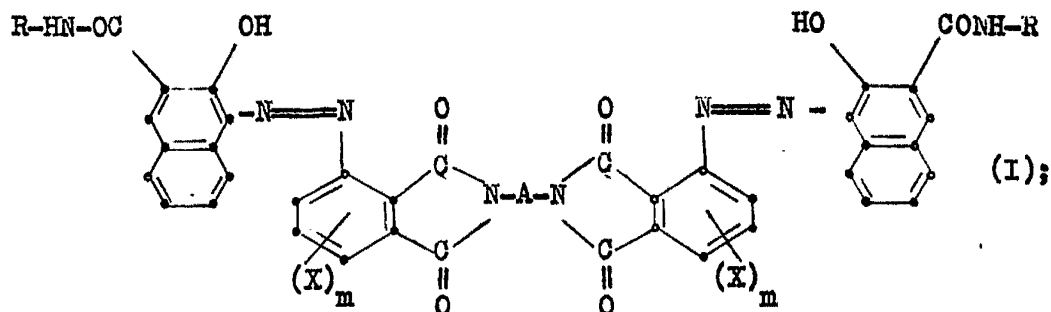
"Procedimiento para la preparación de
colorantes azoicos".

=.=.=.=.=

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

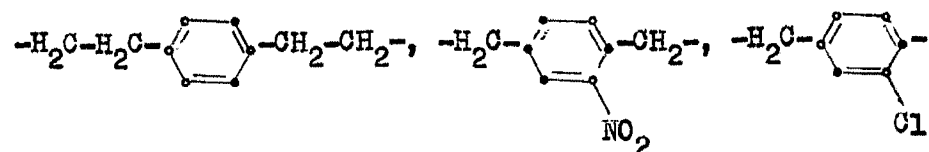
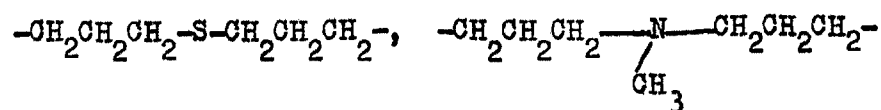
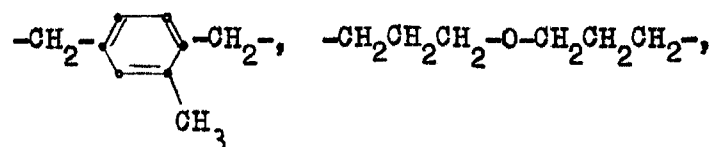
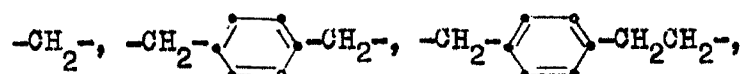
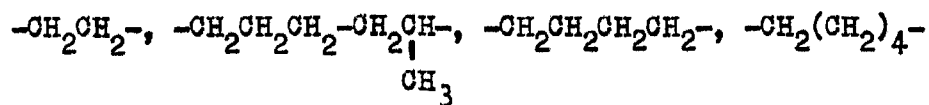
=.=.=.=.=

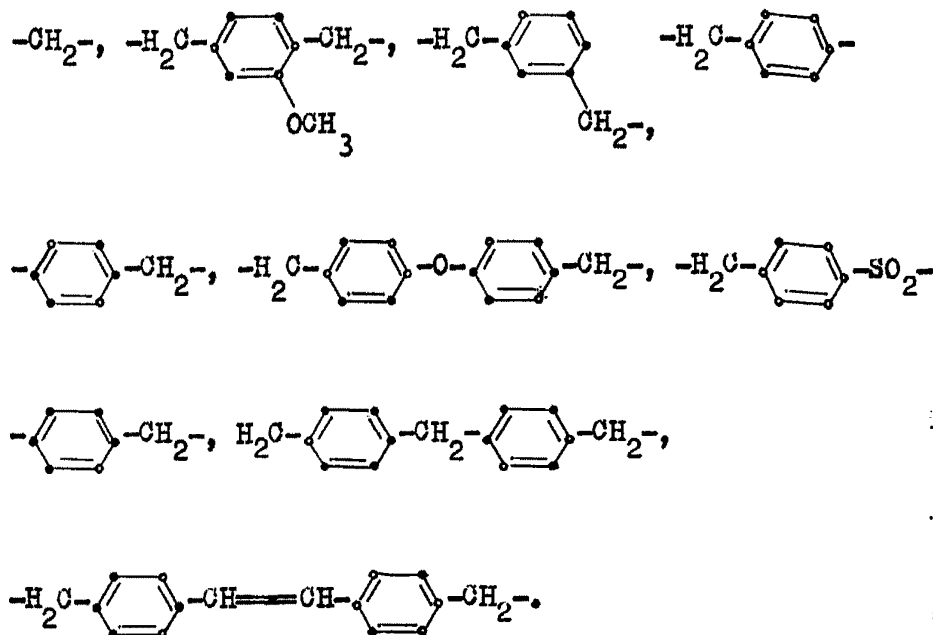
El objeto de la presente invención son nue-
vos y valiosos colorantes azoicos libres de radicales
sulfónicos de fórmula



5. en la cual R significa restos aromáticos o heterocíclicos, en caso dado sustituidos, iguales o distintos, los restos X sustituyentes iguales o distintos, m números enteros de 0 hasta 3 y A un resto alifático que puede estar interrumpido por heteroátomos o restos aromáticos, en caso dado sustituidos.

Como restos A entran por ejemplo en consideración:





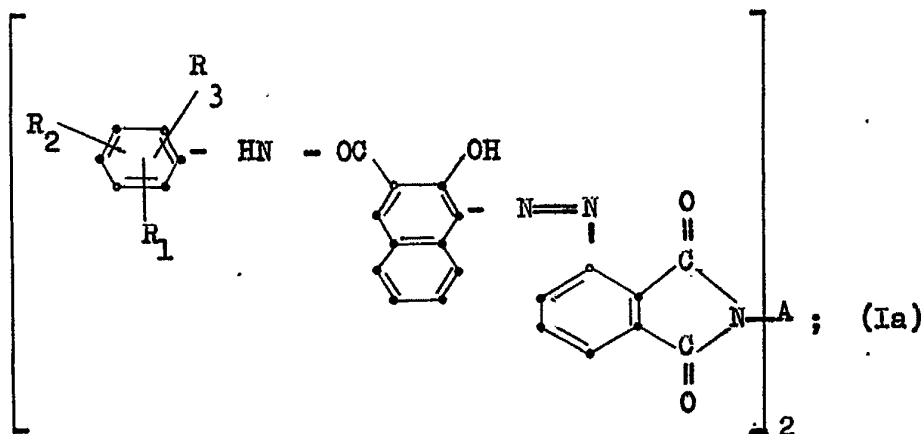
- Los restos R pueden ser de uno o de varios núcleos; se da preferencia a los restos de la serie bencénica y naftalínica. Aquí son de mencionar por ejemplo los restos: fenilo, 2- ó 3- ó 4-metilfenil-1, 2- ó 3- ó 4-clorofenil-1, 2- ó 3- ó 4-metoxifenil-1, 2- ó 3- ó 4-etoxifenil-1, 2-metil-4-clorofenil-1, 2-metil-4-metoxifenil-1, 2 ó 3- ó 4-nitro-fenil-1, 2, 4-dimetilfenil-1, 2, 4-dimetoxi-5-clorofenil-1, 2, 5-dimetoxi-4-clorofenil-1, 2-metil-5-clorofenil-1, 2, 5-dimetoxi-fenil-1; naftil-1 ó -2.

- Sustituyentes X adecuados son, por ejemplo: alquilo inferior, tal como metilo y etilo, nitro, alcoxi, tal como metoxi o etoxi, cloro, fluor, bromo, metil-sulfonil, fenilsulfonil, trifluormetil y carbalcoxi, tal como carbometoxi y carboetoxi.

Un grupo de colorantes especialmente valiosos corresponde, dentro del margen de los productos de fórmu

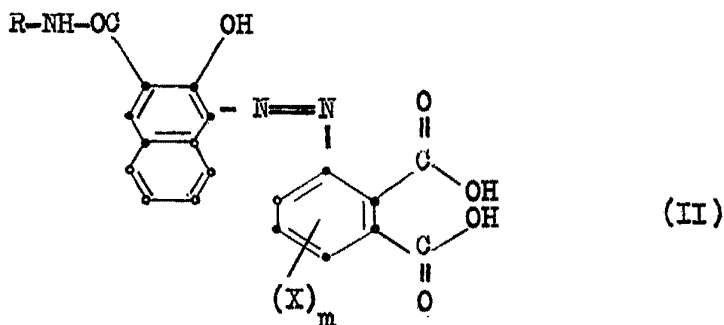
27 DIC. 1953

la (I), a la fórmula



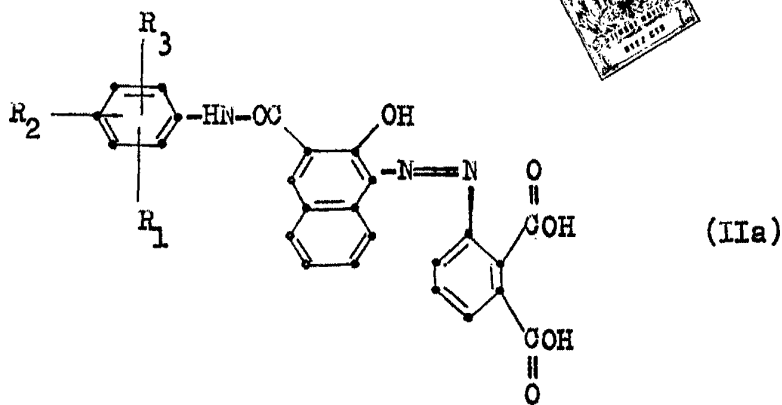
5. en la cual significan R_1 hidrógeno, nitro, metilo, metoxi, etoxi, cloro, R_2 hidrógeno, metilo, metoxi, etoxi, cloro, y R_3 hidrógeno o cloro; A es un resto alifático, preferentemente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ó $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$ ó un resto aralifático; los colorantes están libres de radicales sulfónicos.

Los nuevos colorantes azoicos de fórmula (I) y (Ia) se obtienen si los compuestos azoicos de fórmula



10. en la cual R, X y m tienen los significados arriba indicados, o bien los compuestos azoicos de fórmula

27 DIC. 1966



5. en la cual R_1 , R_2 y R_3 tienen los significados arriba indicados, o los derivados funcionales de estos ácidos dicarboxílicos, especialmente el mono- ó diéster, la mono- ó diamida, los dicarbonimidias ó -anhídridos, se hacen reaccionar con diaminas alifáticas de fórmula general



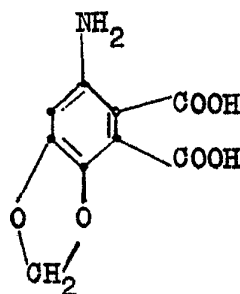
10. en la cual A tiene el significado antes indicado, en proporción molecular entre el componente (II) o bien el componente (IIa) y el componente (III) de aproximadamente 2:1, en presencia de un agente de condensación ácido y para ello se seleccionan los componentes de manera que los colorantes finales estén libres de radicales sulfónicos.

15. La reacción de los componentes de partida se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico de elevado punto de ebullición, pudiendo sin embargo también los componentes mismos tener la función de disolventes orgánicos. La condensación se efectúa a temperatura más elevada, por lo general en la zona entre 80 -
20. 240°C y preferentemente entre 120°C y 180°C.



Los compuestos monoazoicos de fórmula (II) y (IIa) se obtienen en forma en sí conocida mediante diazotación de los ácidos 3-amino-ftálicos, en caso dado sustituidos, o de sus derivados funcionales y copulación con ácido 2-hidroxi-(3)-aril-naftoico, seleccionándose los componentes libres de radicales sulfónicos.

5. Para la preparación de los compuestos azoicos (II) y (IIa) entran, por ejemplo, en consideración los siguientes componentes diazoicos: el ácido 3-amino-ftálico, el mono- y diéster del ácido 3-amino-ftálico, tales como el 3-amino-ftalato de monometilo(1) ó el 3-amino-ftalato de dimetilo, el ácido 3-amino-6-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-6-metoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-cloro-ftálico, el ácido 3-amino-4-metoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-bromo-ftálico, el ácido 3-amino-6-fluor-ftálico, el ácido 3-amino-6-trifluormetil-ftálico, el ácido 3-amino-5-trifluormetil-ftálico, el ácido 3-amino-5,6-dimetoxi-ftálico, el ácido 3-amino-4,5,6-trimetoxi-ftálico, el ácido 3-amino-5,6-metilendioxi-ftálico.



El ácido 3-amino-5-ciano-ftálico, el ácido 3-amino-6-



ciano-ftálico, el ácido 3-amino-5-metoxi-6-etoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-metilsulfonil-ftálico, el ácido 3-amino-4-metil-ftálico, el ácido 3-amino-5-carboetoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-carboetoxi-ftálico.

5. Como componentes de copulación para la síntesis de los componentes monoazoicos (II) y (IIa) entran, por ejemplo, en consideración:
- El 2-hidroxi-(3)anilino-naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2'metoxi)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(4'metoxi)anilino-naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2'-metil)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(4'metil)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2', 4'-dimetil)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(3'-nitro)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2'-cloro)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(4'-cloro)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2'-cloro-4'-metoxi)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2'-metil-4'cloro)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2'-metil-5'-cloro)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2', 4'-dimetoxi)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2'-metil-4'-metoxi)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2'-metil-3'-cloro)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2', 3', 4', 5', 6'-pentacloro)anilino naftoico, la 2-hidroxi-(3)-[naftil-(1')]naftilamida, la 2-hidroxi-(3)-[naftil-(2')]naftilamida, el 2-hidroxi-(3)-(2', 4', -dimetoxi)anilino naftoico-, el 2-hidroxi-(3)-(2'-etoxi)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(4'-etoxi)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2', 4'-dietoxi)anilino naftoico, el 2-hidroxi-(3)-(2'-metoxi-5-metil)anilino naftoico, el 3-metoxi-2-[2'hidroxi-3'-naftoil]-amino-7-dibenzofurano.



De los mencionados ácidos ftálicos sustituidos se pueden emplear también la mono- y diésteres de alquilo, arilo y aralquilo, los anhídridos o las imidas. Los ésteres son, en comparación con los ácidos dicarboxílicos, anhídridos o imidas de los ácidos dicarboxílicos muchos más solubles en los disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición empleados para la condensación.

Para la condensación según la presente invención de los compuestos azoicos se emplean por ejemplo las siguientes diaminas: (III): 1,2-diamino-etano, 1,3-diamino-propano, 1,4-diamino-butano, 1,5-diamino-pentano, 1,6-diamino-hexano, 3,3'-diamino-di-n-propiléter, 3,3'-diamino-di-n-propiltioéter, N,N-bis-(3-amino-n-propil)-metilamina, 3,3'-diamino-di-n-propil-sulfona, 1,4-di-(aminometil)-benceno, 1,4-di-(aminometil)-2-nitro-benceno, 1,4-di-(aminometil)-2-cloro-benceno, 1,4-di-(aminometil)-2-metoxi-benceno, 1,4-di-(aminometil)-2-etoxi-benceno, 1,3-di-(aminometil)-benceno, 4,4'-di-(aminometil)-difenilo, 4,4'-di-(aminometil)-difeniléter, 4,4'-di-(aminometil)-difenil-metano, 4,4'-di-(aminometil)-difenilsulfona, 1,4-di-(aminometil)-naftalina, 1-amino-metil-4(β -aminoetil)-benceno.

Para la condensación de los colorantes monoazoicos (II) y (IIa) con las diaminas (III) en los disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición son de mencionar, por ejemplo, los siguientes disolventes que hierven por encima de los 80°C: el benceno, el tolueno, los xilenos, el clorobenceno, el o-, m- y p-diclorobenceno, los triclorobencenos, el nitrobenceno, la



quinoleína, el ácido acético glacial, el ciclohexano, la 1,2,3,4,-tetrahidro-naftalina, la naftalina, el triclороetileno, el di-n-butiléter, el anisol, el difeniléter, la decalina y las mezclas de estos disolventes.

5. Como agentes de condensación ácidos entran por ejemplo en consideración: el ácido acético, el ácido propiónico, el acetato sódico anhidro, el cloruro de cinc, el cloruro férrico y el cloruro de aluminio, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido ortofosfórico.
- 10.

- La reacción de los compuestos dicarboxi-azoicos (II), o bien (IIa), o bien de sus derivados funcionales con las diaminas (III) se efectúa en una proporción de aproximadamente 2:1. Muchas veces es deseable un pequeño exceso de los componentes (II) o (IIa) para hacer reaccionar totalmente el componente (III). Según la selección de los componentes (II), o bien (IIa), se pueden sintetizar colorantes de fórmula (I) simétricos y asimétricos.
- 15.

- Para la preparación del grupo preferente de colorante de fórmula (Ia) se condensa una diamina de fórmula (III) con un ácido azodicarboxílico de fórmula (IIa) bajo las condiciones señaladas en una proporción de aproximadamente 1:2.
- 20.

- Los productos obtenidos según el procedimiento de la presente invención son poco solubles en agua e incluso insolubles. Representan valiosos pigmentos cuyas tonalidades se encuentran principalmente en la zona entre rojo amarillo hasta rojo tirando a azul.
- 25.

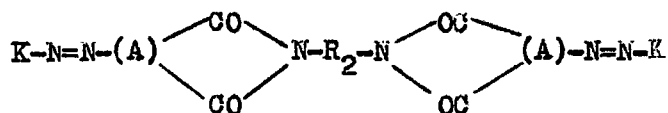
- Los colorantes se obtienen en partes en forma amorfa,
- 30.



principalmente sin embargo en forma cristalina. Se destacan por una excelente intensidad de color, estabilidad al calor, solidez a los disolventes, a la luz y a la migración, de manera que, por lo tanto, resultan adecuados para el teñido de materiales sintéticos, lacas, papeles y para la preparación de colores de estampación y pasta de pigmentación.

Debido a su excelente estabilidad al calor resultan los productos especialmente adecuados para el teñido de cloruro de polivinílico y para el teñido de polimerizados mixtos de acrilonitrilo-butadieno-estireol. Son estables aún a temperaturas de 200°C y más.

En la patente belga 652 251 se indican colorantes de pigmento de la composición general



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

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

En los ejemplos siguientes significan las



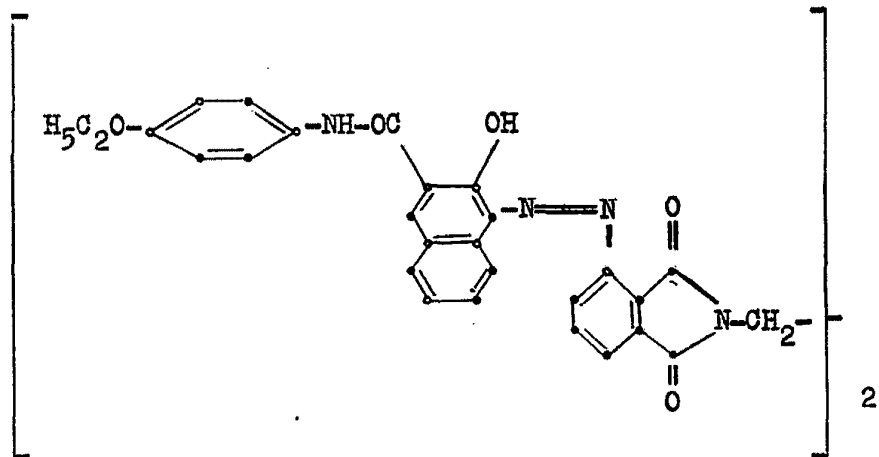
partes en peso, los datos de temperatura son grados centígrados.

Ejemplo 1

5. 90 partes de ácido 3-amino-ftálico se suspenden en 1500 partes de agua, se agregan 162 partes de ácido clorhídrico concentrado y a 0-5° se diazota con una solución de 34,2 partes de nitrito sódico en 200 partes de agua. El nitrito en exceso se elimina con ácido amidosulfónico.
10. Se suspenden 152 partes de 2-hidroxi-(3)-(4'-etoxi)anilino naftoico en 320 partes de etanol, se agrega una solución de 80 partes de hidróxido sódico en 200 partes de agua, se introducen 500 partes de hielo y entonces se copula a 5-15° con la suspensión diazoica de arriba introduciendo ésta en porciones en el preparado de copulación. Se agita aún durante 2-3 horas a 10-15°, se acidifica entonces con solución al 10% de ácido clorhídrico, se aspira, se libera del ácido lavando con agua y se seca en el armario secador a 80°. El rendimiento asciende a 220 partes de colorante azoico.
15. Para su transformación en el anhídrido se suspende el colorante secado, pulverizado, en 1000 partes de clorobenceno, se agregan 100 partes de anhídrido acético y se calienta durante 4 horas a 100-110°. Se aspira a 20° y se lava ulteriormente con bencina. El rendimiento en anhídrido monoazo-o-dicarboxílico asciende a 180 partes.
20. 10 partes de este anhídrido se suspenden en 500 partes de o-diclorobenceno, se agregan 50 partes de ácido acético glacial y 0,60 partes de etilendiamina
- 25.
- 30.



- y se calienta durante 25 - 30 horas a 140°. El pigmento precipitado se aspira a 60-70°, se lava con 100 partes de o-diclorobenceno calentado a 60-70° y en vacío se seca a 80° hasta mostrar un peso constante. El rendimiento asciende a 9,2 partes del pigmento de la composición.
- 5.



El pigmento obtenido en la forma arriba señalada posee excelente fuerza colorante y muy buena solidez a la luz, al sobrelacado y a la migración.

10. Ejemplo 2

- 132 partes de ácido 3-amino-ftálico se suspenden en 2300 partes de agua de hielo, se agregan 245 partes de ácido clorhídrico concentrado y a 0-5° se diazota con una solución de 50,3 partes de nitrito sódico en 200 partes de agua. El nitrito en exceso se destruye con ácido amidosulfónico.
- 15.

205 partes de 2-hidroxi-(3)-(2'-metil)anilino naftoico se suspenden en 300 partes de etanol, se agrega una solución de 110 partes de hidróxido sódico en



- 350 partes de agua, se introducen 400 partes de hielo y el preparado de copulación así obtenido se introduce a 5-10° en porciones la suspensión diazoica de arriba. Se agita aún durante 2-3 horas a 10-15°, la mezcla de reacción se ajusta mediante adición de ácido clorhídrico diluído a un pH de 1-2, el colorante azoico precipitado se aspira, se libera del ácido lavando con agua y se seca a 80°. El rendimiento asciende a 320 partes de ácido monoazo-o-dicarboxílico, p.f. 298-300°.
- 5.
10. 9,60 partes de este colorante se suspenden en 500 partes de o-diclorobenceno, se agregan 50 partes de ácido acético glacial y se calienta durante 4 horas a 120-130°. Después se agregan 1,16 partes de hexametilendiamina y se calienta durante otras 25 horas a 130°. El pigmento precipitado se aísla a 60-70°, se lava con poco o-diclorobenceno caliente y se seca en vacío a 80° hasta obtener un peso constante. Se obtienen así 9,3 partes de un pigmento en promedio rojo tirando a azul de excelente fuerza colorante.
- 15.
20. Ejemplo 3
- 10,0 partes del colorante azoico de ácido 3-amino-ftálico y 2-hidroxi-(3)-(2'-metoxi)anilino naftoico (preparación según los ejemplos 1 y 2) se suspenden en 950 partes de clorobenceno, se agregan 50 partes de ácido acético glacial y se calienta durante 3-4 horas a 120°. Después se agregan 1,36 partes de 1,4-di(aminometil)-benceno y se calienta durante otras 25 horas bajo ligero reflujo. El pigmento se aspira a 60-70°, se lava con 100 partes de clorobenceno caliente a 60-70° y en vacío se seca a 80° hasta obtener constancia en el
- 25.
- 30.



peso. Se obtienen 10,0 partes de pigmento rojo.

- Si se trabaja según el procedimiento indicado en estos ejemplos, peso en lugar de los componentes diazoicos, componentes de copulación y diaminas allí mencionados se emplean los componentes diazoicos, de copulación y diaminas mencionados en la tabla siguiente obteniéndose asimismo pigmentos muy valiosos.
- 5.

Ejemplo 4

10. 10 partes del anhídrido del colorante 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-(3)-(5'-etoxi)anilino naftoico y 1,6 partes de 1,6-diamino-hexano se calientan en una mezcla de 250 partes de p-xileno y 25 partes de ácido acético durante 5 horas a 120-130°, el pigmento formado se aspira a 60-70°, se lava con p-xileno calentado a 60-70° y se seca a 100° en el armario secador.
15. El rendimiento asciende a 8,20 partes. El pigmento posee una solidez a la luz muy elevada.

Ejemplo 5

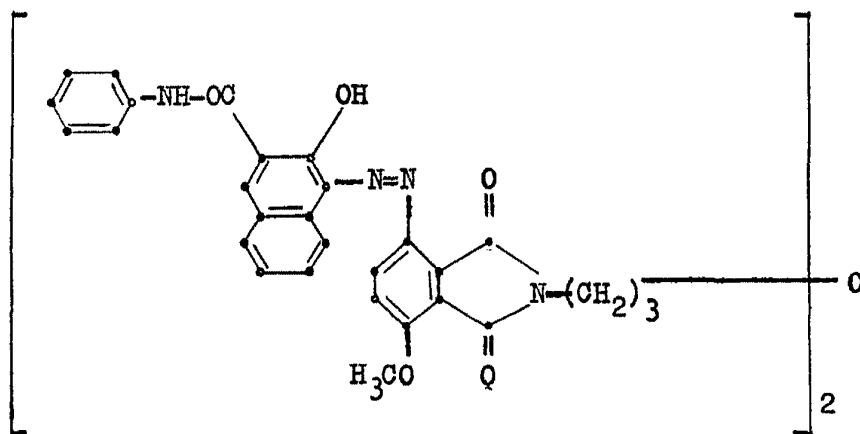
20. 10,5 partes del colorante 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-(3)-(2'-etoxi)anilino naftoico y 9,6 partes del colorante de 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-(3)anilino naftoico se calientan en una mezcla de 450 partes de o-diclorobenceno y 50 partes de ácido acético glacial a 120° durante 30 minutos, se agregan después 1,20 g de etilendiamina y se mantiene durante otras dos horas a 120°. Después se enfría a 60-70°, el pigmento precipitado se aspira y se lava con 2-300 partes de o-diclorobenceno caliente y se seca a 100° en vacío hasta obtener constancia en el peso.
- 25.
30. Se obtienen 16,8 partes de pigmento. Esta mezcla de 3



colorante disazoicos posibles posee una buena solidez a la luz y al sobrelacado.

Ejemplo 6

5. 20 partes del colorante azoico de ácido 3-amino-6-metoxi-ftálico y 2-hidroxi-(3)anilino naftoico se calientan en una mezcla de 450 partes de nitroben-
ceno y 50 partes de ácido propiónico durante 30 minutos a 120°. Después se agregan 2,64 partes de 3,3'-diamino-
di-n-propiléter y se mantiene durante otras 4 horas a
10. 120-130°. El pigmento precipitado se aspira a 50-60°, se lava con nitroben-
ceno caliente y a continuación con metanol y se seca. El rendimiento asciende a 17,3 partes del pigmento de la composición.

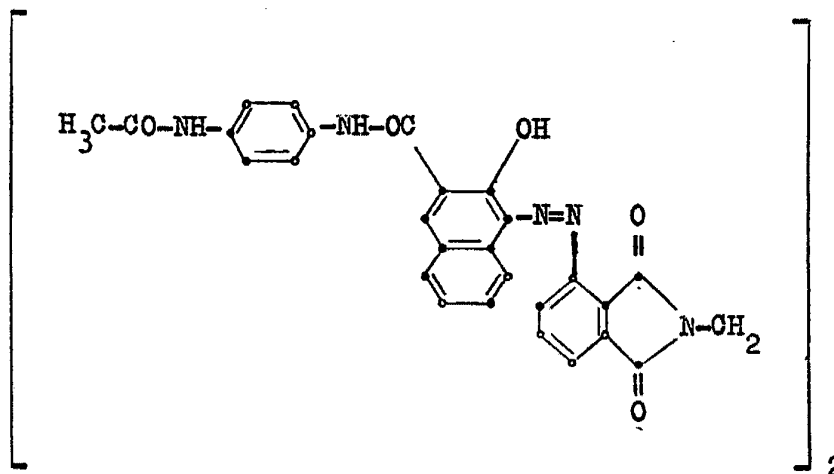


Ejemplo 7

15. 10,7 g del colorante azoico de ácido 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-(3)-(4'-acetilamino)anilino naftoico se calientan durante 30 minutos en una mezcla de 220 partes de o-diclorobenceno y 30 partes de ácido acético glacial a 120°. Después se agregan 0,60 partes
20. de etilendiamina y se mantiene durante otras 3 horas a



120-130°. El pigmento formado se aspira a 60-70°, se lava ulteriormente con o-diclorobenceno y se seca en vacío a 80° hasta obtener constancia de peso. Se obtienen 9,8 partes de pigmento de la composición



5. El pigmento posee una buena solidez a la luz y a la migración.

Ejemplo 8

10,3 partes del colorante azoico de ácido 3-amino-4-cloro-ftálico y 2-hidroxi-(4-cloro)anilino naf-
10. toico se calientan en una mezcla de 220 partes de o-diclorobenceno y 30 partes de ácido acético glacial junto con 2,28 partes de 4,4'-di-(aminometil)-difeníl-éter durante 4 horas a 130°. El pigmento formado se as-
15. pira a 60-70°, se lava ulteriormente con o-dicloroben- ceno caliente y se seca a 80° en vacío hasta obtener constancia en peso. Se obtienen 10,1 partes de coloran- te disazoico.



Componente diazoico	Componente de copulación	Diamina
Acido 3-amino-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	4,4'-di-(amino-metil)-difenil-metano
"	"	1,4-diaminobutano
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	"	3,3'-diamino-d-n-propiléter
"	"	4,4'-di-(amino-metil)-difenil-éter
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-etoxi)-anilino-naftoico	1,4-diamino-butano
"	"	3,3'-diamino-d-n-propiléter
"	"	1,4-di-(amino-metil)-benceno
"	"	1,4-di-(amino-metil)-3-metil-benceno
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2',5'-dimetoxi, 4'-cloro)-anilino-naftoico	1-aminoetil-4 (β-aminoetil)-benceno
"	"	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-butano
"	"	3,3'-diamino-d-n-propiléter
"	"	1,4-di-(amino-metil)-benceno
"	"	1,4-di-(amino-metil)-3-metil-benceno
"	"	4,4'-di-(amino-metil)-di-fenilo



<u>Componente diazoico</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Diamina</u>
ácido 3-amino-ftálico	Ácido 2-hidroxi-(3)-(2',5'-dimetoxi, 4'-cloro)-anilino naftoico	N,N-bis-(3-amino-n-propil)-metilamina
"	Ácido 2-hidroxi-(3)-(3'-nitro)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	"	3,3'-diamino-di-n-propiléter
"	"	4,4'-di-(aminometil)-di-fenilmetano
"	"	4,4'-di-(aminometil)-difeniléter
"	Ácido 2-hidroxi-(3)-(2'-metoxi)anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-butano
"	"	1,6-diaminohexano
"	"	4,4'-di-(aminometil)-difenilo
"	"	3,3'-diamino-d-n-propiléter
"	Ácido 2-hidroxi-(3)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	"	3,3'-diamino-di-n-propiléter
"	"	4,4'-di-(aminometil)-difenilmetano
"	"	4,4'-di-(aminometil)-difeniléter
"	Ácido 2-hidroxi-(3)-(4'-metoxi)anilino-naftoico	1,2-diaminoetano



<u>Componente diazoico</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Diamina</u>
Acido 3-amino-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-metoxi) anilino-naftoico	1,4-diamino-butano
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	"	4,4'-di-(aminometil)-difenilo
"	"	3,3'-diamino-din-propiléter
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-metil)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	"	3,3'-diamino-din-propiléter
"	"	4,4'-di-(aminometil)-difeniléter
"	"	4,4'-di-(aminometil)-difenilmetano
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-cloro)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	"	4,4'-di-(aminometil)-difenilo
"	"	3,3'-diamino-din-propiléter
"	2-hidroxi-(3)-naftil-(2')-naftilamida	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-butano
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	"	4,4'-di-(aminometil)-difenilo



<u>Componente diazoico</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Diamina</u>
Acido 3-amino-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-(2',4'-metoxi-5'-cloro)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	1,4-di-(amino-metil)-3-metil-benceno
"	"	4,4'-di-(amino-metil)-difenil-éter
"	"	3,3'-diamino-di-n-propiléter
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil-3'-cloro)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	1,4-di-(amino-metil)-benceno
"	"	4,4'-di-(amino-metil)-difenilo
"	"	4,4'-di-(amino-metil)-difenil-metano
"	"	4,4'-di-(amino-metil)-difenil-éter
"	"	3,3'-diamino-di-n-propiléter
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil)-anilino naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-butano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-etoxi)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	1,4-di-(amino-metil)-benceno



Componente diazoico	Componente de copulación	Diamina
Acido 3-amino-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-(3',5'-dimetil)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-butano
"	"	3,3'-diamino-di-n-propiléter
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2',3'-dimetil)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil-4'-cloro)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metoxi-5'-cloro)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metoxi-4'-cloro-5'-metil)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil-5'-cloro)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2',4'-dimetil)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2',5'-dimetoxi)-anilino-naftoico	"
"	2-hidroxi-(3)-[naftil-(1')]7-naftilemida	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-acetil-amino)-anilino-naftoico	1,4-diamino-butano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	5-[2'-hidroxi-naftoil-(3')-amino]7-bencimidazolona	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-butano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-benz _o ilamino)-anilino naftoico	1,2-diamino-etano
"	"	1,6-diamino-hexano



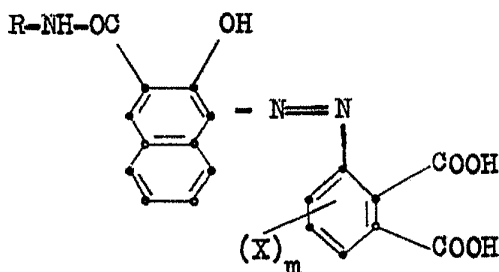
<u>Componente diazoico</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Diamina</u>
Acido 3-amino-6-metoxi-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-etoxi)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-cloro)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil-4'-metoxi)-anilino-naftoico	"
Acido 3-amino-6-cloro-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-etoxi)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-etoxi)-anilino-naftoico	"
Acido 3-amino-4-cloro-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-cloro)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil-4'-metoxi)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil)-anilino-naftoico	"
Acido 3-amino-4,5-dicloro-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil)-anilino-naftoico	"



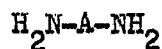
<u>Componente diazoico</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Diamina</u>
Acido 3-amino-4,5-dicloro-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-etoxi)-anilino-naftoico	1,2-diamino-etano
Acido 3-amino-6-metil-ftálico	Acido 2-hidroxi-(3)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(2'-metil)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-etoxi)-anilino-naftoico	"
"	Acido 2-hidroxi-(3)-(4'-cloro)-anilino-naftoico	"

N O T A

- 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. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 28 de diciembre de 1965, número:
5. F 48.022 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES AZOICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos, caracterizado porque los compuestos azoicos de fórmula
- 15.

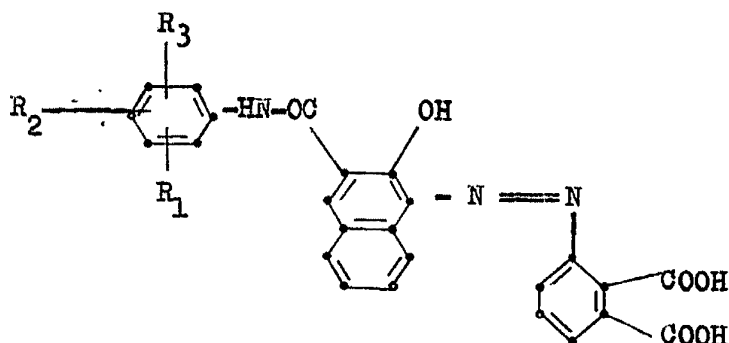


5. en la cual R significa un resto aromático o heterocíclico, Z representa un sustituyente y m un número entero de 0 hasta 3, o los derivados funcionales de estos ácidos dicarboxílicos se hacen reaccionar con diaminas alifáticas de fórmula



10. en la cual A significa un resto alifático que puede estar interrumpido por heteroátomos o restos aromáticos en caso dado sustituidos, en una proporción molecular de aproximadamente 2:1 en presencia de agentes de condensación ácidos, seleccionándose los componentes de manera que los colorantes finales estén libres de radicales ácido sulfónico.

15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto dicarxiazó tiene la fórmula





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

5. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la diamina alifática es 1,2-diamino-etano, 1,3-diamino-propano, 1,4-diamino-butano, 1,5-diamino-pentano ó 1,6-diamino-hexano.

10. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª - 3ª, caracterizado porque la condensación se realiza a temperatura elevada en un disolvente orgánico de elevado punto de ebullición, preferentemente por encima de los 100°C, preferentemente en mono-, di- o triclorobencenos, xilenos, nitrobenzeno, tetralina o quinolina.

15. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de ácido acético y/o ácido propiónico como agente de condensación.

20. 6ª.- "Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ GARCIA Y CAÑAS

27 DIC. 1936