

PATENTE DE INVENCION

335647

Le A 9828-Sp.-

*Memoria Descriptiva*

sobre:

"Procedimiento para la obtención de  
colorantes azoicos".

==.==.==.==.==

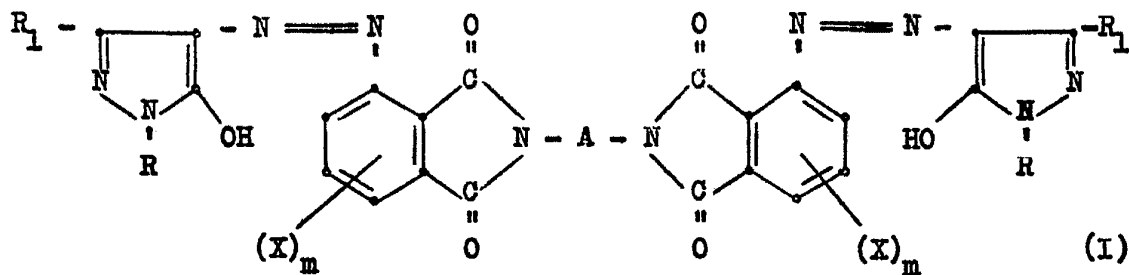
*Solicitante.* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk,  
Alemania.

==.==.==.==.==

El objeto de la presente invención son va-  
lios colorantes azoicos libres de radicales sulfó-  
nicos de fórmula general

335647-2-

14



- en la cual R significa un átomo de hidrógeno o restos de alquilo, aralquilo, carbocíclicos o heterocíclicos, iguales o distintos, en caso dado sustituidos, R<sub>1</sub> significa restos de alquilo, arilo, carbalcoxi y carbamido,
5. los restos X sustituyentes iguales o distintos, m números enteros de 0 hasta 3 y A un resto alifático, aralifático, carbocíclico o heterocíclico; los colorantes están libres de radicales sulfónicos; los restos de alquilo, arilo, carbamido, alifáticos, aralifáticos,
10. carbocíclicos y heterocíclicos mencionados pueden, sin embargo, mostrar sustituyentes no ionógenos.

- Los restos R pueden ser mono- o multinucleares; se da preferencia a los restos de la serie bencénica y naftalínica. Aquí son de nombrar por ejemplo
15. los restos: fenil-, 2- ó 3- ó 4-metilfenil-1; 2- ó 3- ó 4-clorofenil-1, 2- ó 3- ó 4-metoxi-fenil-1; 3-nitro-fenil-1; 3-sulfonamidofenil-1; 2-metil-4-cloro-fenil-1; 2,4-dimetilfenil-1 y naftil-1 ó -2, 2,6-dicloro- ó -dimetil- ó 2-cloro-6-metilfenil-1.

20. Sustituyentes X adecuados son, por ejemplo: los sustituyentes de alquilo inferior tal como metilo, etilo, cloro, nitro, alcoxi inferior, tal como metoxi y etoxi, fluor, bromo- metilsulfonilo, etilsulfonilo,

335647 - 3 -

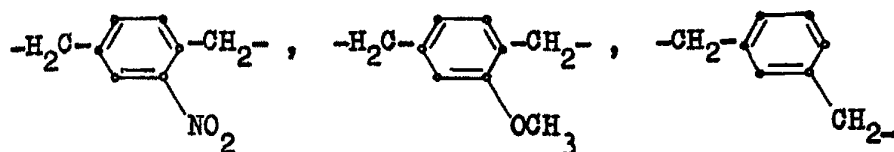
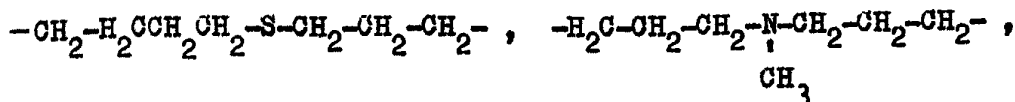
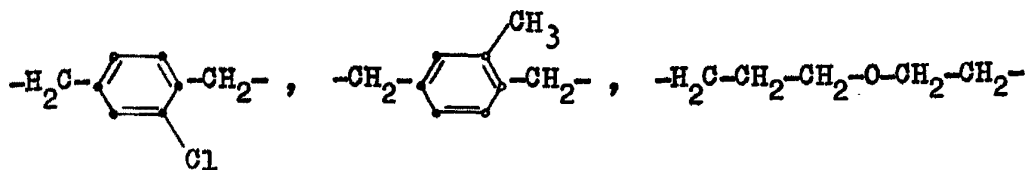
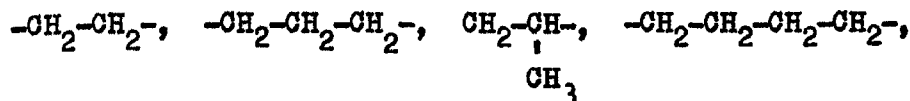


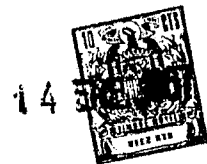
fenilsulfonilo, trifluormetilo y carbalcoxi, tal como carbometoxi y carboetoxi.

5. Como restos de alquilo R y R<sub>1</sub> entran preferentemente en consideración los restos de alquilo inferior con 1-4 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos.

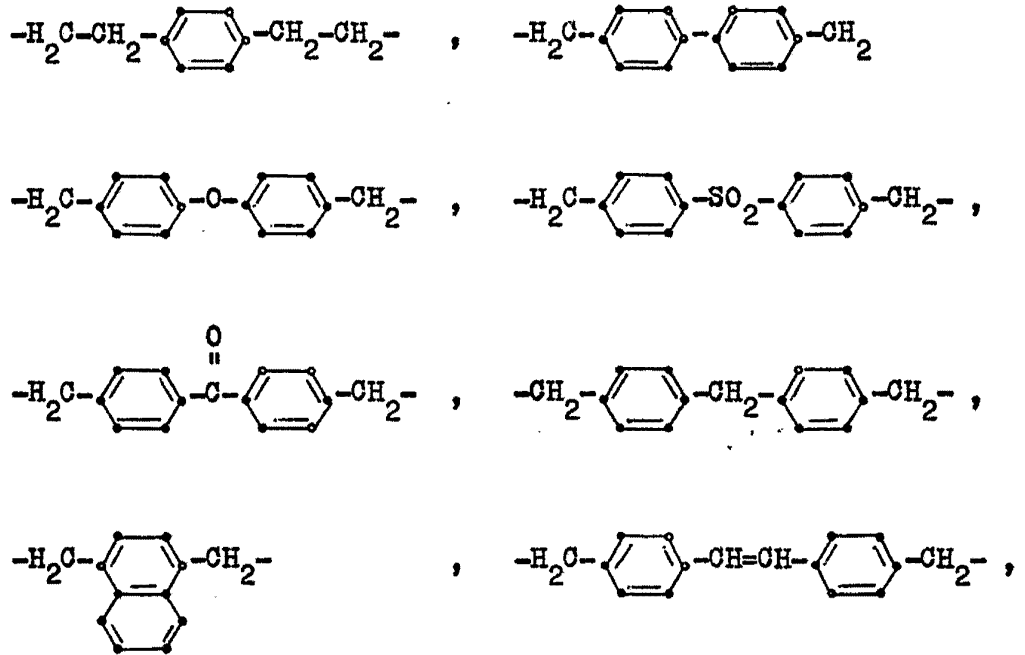
Como restos A se pueden tener, por ejemplo, en consideración:

10. 1) los restos alifáticos que pueden estar interrumpidos por heteroátomos o restos aromáticos en caso dado sustituidos (estos últimos están comprendidos también como restos aralifáticos), tales como:

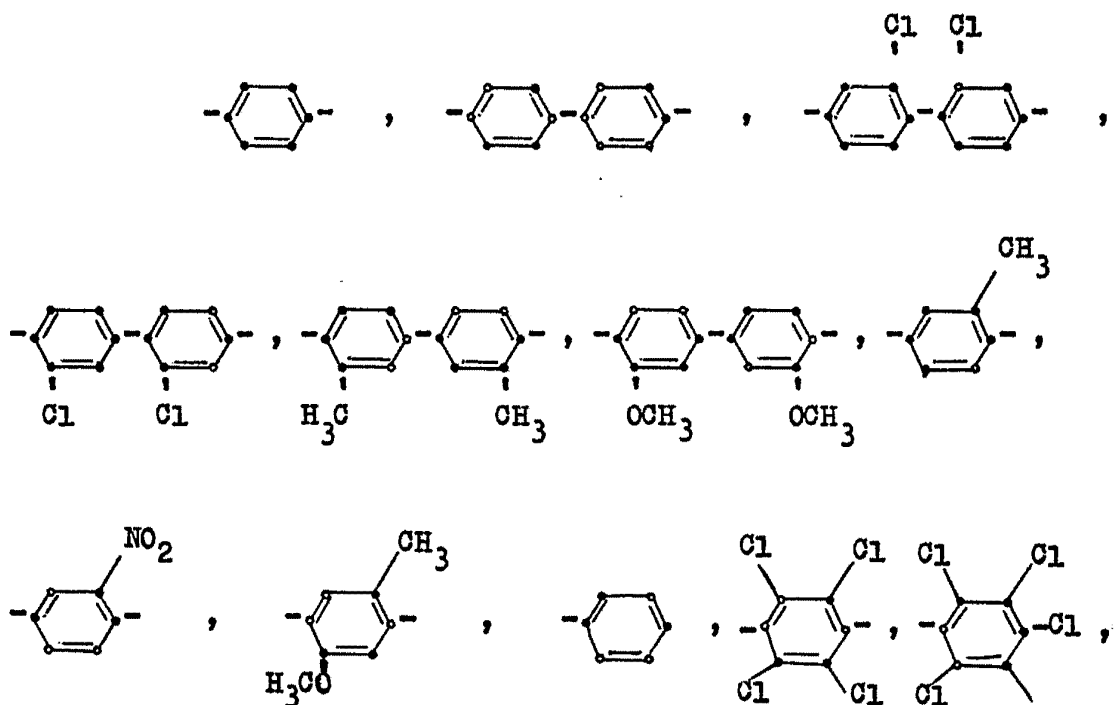




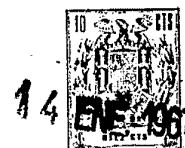
335647



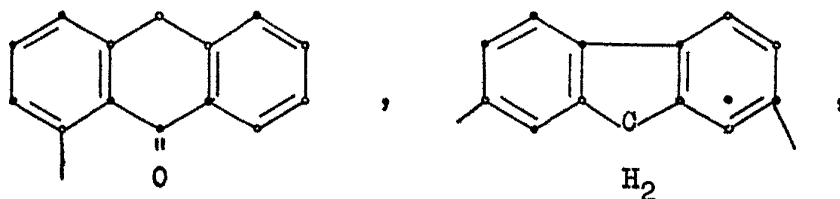
2) los restos carbocíclicos (saturados o sin saturar) que en el caso de los restos de varios núcleos pueden estar interrumpidos por restos heterocíclicos o contener condensados restos heterocíclicos, tales como



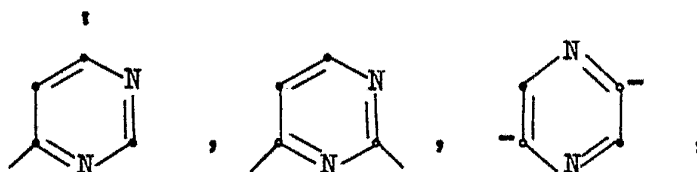
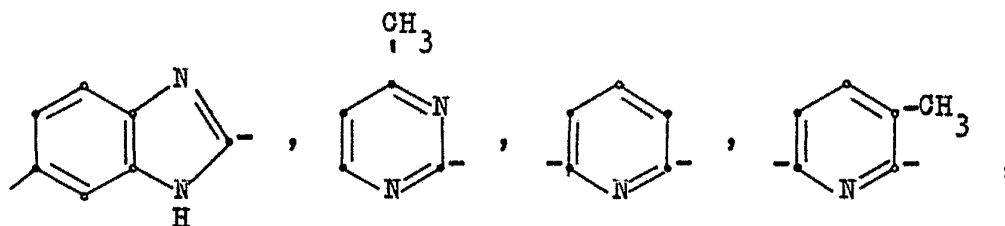
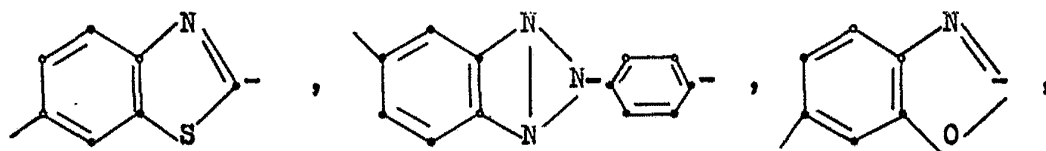




335647



3) los restos heterocíclicos, tales como



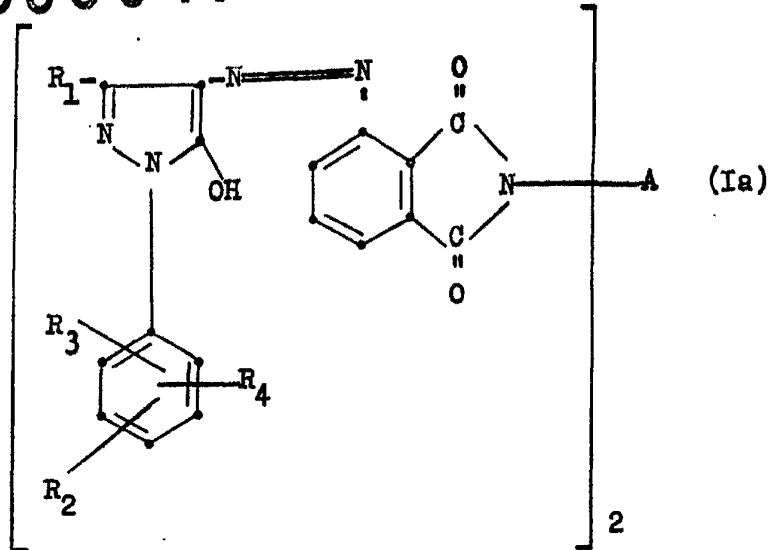
Un grupo de colorantes especialmente valiosos dentro del margen de los productos de fórmula (I) corresponde a la fórmula

14 ERE

- 7 -

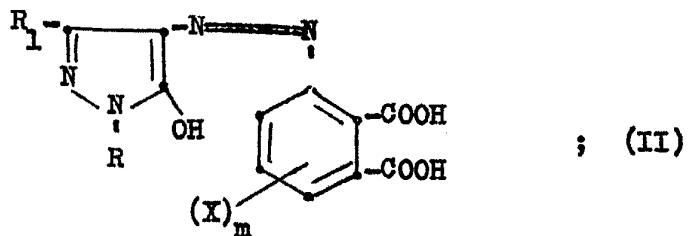


335647



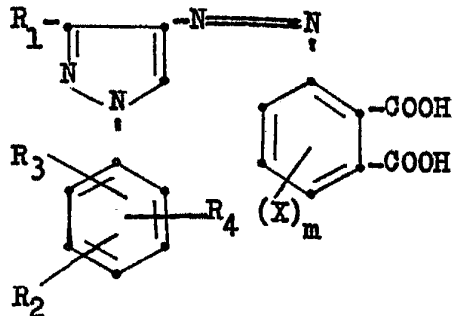
5. en la cual  $R_1$  significa un sustituyente metilo, carbo-  
metoxi o carboetoxi,  $R_2$  hidrógeno, metilo, nitro, cloro,  
metoxi, etoxi, sulfonamido,  $R_3$  hidrógeno, metilo, cloro,  
metoxi y  $R_4$  hidrógeno o un sustituyente de cloro; A es  
un resto alifático, aralifático, carbocíclico o hetero-  
cíclico; los colorantes están libres de radicales sul-  
fónicos.

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



ó bien

335647



; (IIa)

5. en las cuales R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, X y m tienen los significados antes indicados, o los derivados funcionales de estos ácidos azo-dicarboxílicos, especialmente los mono- ó diésteres, las mono- ó diamidas, las dicarbonimidias o los anhídridos, se hacen reaccionar con diaminas de fórmula general



10. en la cual A tiene el significado ya indicado, en proporción molar del componente (II) (o bien IIa) con relación al componente (III) de aproximadamente 2:1 en presencia de medios de condensación ácidos y aquí 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 o en una mezcla de disolventes, pudiendo también los componentes mismos actuar como disolvente orgánico. La condensación se efectúa a temperatura más elevada, por lo general en el margen entre 80 - 240°C, preferentemente entre 20. 130°C y 180°C.

14 ENE

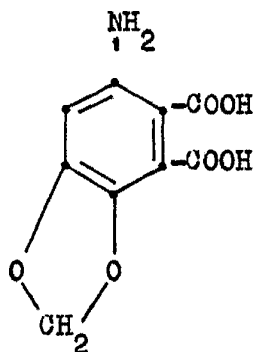


335647 - 9 -

- Los compuestos monoazoicos de fórmula general (II) y (IIa) se obtienen en la forma usual mediante diazotación de ácidos 3-amino-ftálicos, en caso dado sustituidos, o sus derivados funcionales y copulación con pirazolonas adecuadas, seleccionándose los componentes libres de radicales ácido sulfónico.
- 5.

Para la preparación de los compuestos azoicos (II) y (IIa) entran como componentes diazoicos, por ejemplo, en consideración:

10. El ácido 3-amino-ftálico, el mono- y diéster del ácido 3-amino-ftálico, tal como el 3-amino-ftalato de monometilo-(1) ó 3-amino-ftalato de dimetilo, la 3-amino-ftalimida, el ácido 3-amino-6-metil-ftálico, el ácido 3-amino-5-metil-ftálico, el ácido 3-amino-4-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-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-5,6-dimetoxi-ftálico, el ácido 3-amino-4,5,6-trimetoxi-ftálico, el ácido 3-amino-5,6-metilendioxi-ftálico,
- 15.
- 20.



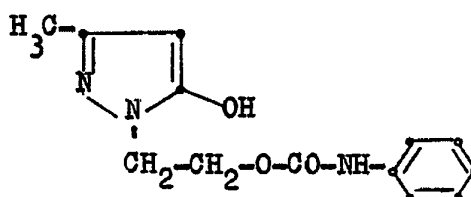


335647 - 10 -

- 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-6-trifluormetil-ftálico, el ácido 3-amino-5-carboetoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-carboetoxi-ftálico.

Para la síntesis de los compuestos monoazólicos (II) y (IIa) entran por ejemplo los siguientes componentes de copulación de pirazolona en consideración:

10. 3-metil-pirazonon-(5), pirazonon-(5)-carboxilato-(3) de etilo, 1,3-dimetil-pirazonon-(5), 1-bencil-3-metil-pirazonon-(5), 1-(2'-benzotiazolil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-[ $\beta$ -(carbaminofenil)-oxietil]-3-metil-pirazonon-(5) de fórmula



15. 1-( $\beta$ -benzollamino-etil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-(4'-clorofenil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-(4'-metilfenil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-(3'-nitrofenil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-(3'-sulfonamidofenil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-fenil-3-metil-pirazonon-(5), 3-metil-pirazonon-(5), 1-(2'-clorofenil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-(3'-clorofenil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-(4'-nitrofenil)-3-metil-pirazonon-(5), 1-(3'-carbometoxifenil)-3-metil-pirazonon-(5), aniluro del ácido 1-fenil-

335647 - 11 -

14 ENE 1967

5. -pirazolon-(5)-carboxílico, 1-fenil-pirazolon-(5)-  
-carboxilato-(3) de etilo, amida del ácido 1-fenil-  
-pirazolon-(5)-carboxílico-(3), 1-(3'-nitro-fenil)-  
pirazolon-(5)-carboxilato-(3) de etilo, 1-(4'-nitro-  
-fenil)-pirazolon-(5)-carboxilato-(3) de etilo, 1-  
-fenil-pirazolon-(5)-carboxilato-(3) de metilo.

10. Para la condensación según el presente pro-  
cedimiento de los compuestos monoazoicos (II) o bien  
(IIa) con las diaminas (III), que se efectúan en di-  
solventes orgánicos de punto de ebullición más elevado  
bajo adición de agentes de condensación, entran por  
ejemplo en consideración las siguientes diaminas ali-  
fáticas, aralifáticas, carbocíclicas y heterocíclicas:
15. 1,2-diamino-etano, 1,4-diamino-butano, 1,6-diamino-  
-hexano, 1,4-di-(aminometil)-benceno, N,N-bis-(3-amino-  
-n-propil)-metilamina, éter 3,3'-diamino-n-propílico,  
1,4-diamino-benceno, 1,4-diamino-2-clorobenceno, 1,4-  
-diamino-3-metil-benceno, 1,4-diamino-2,5-dimetil-  
-benceno, 1,4-diamino-2-nitro-benceno, 2-metil-5-metoxi-  
20. -1,4-diamino-benceno, 2,5-dietoxi-1,4-diamino-benceno,  
1,3-diamino-benceno, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-diamino-  
-benceno, 2,4,5,6-tetracloro-1,3-diamino-benceno, 4,4'-  
-diamino-difenilo, 2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo,  
3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-  
25. -diamino-difenilo, 2-nitro-4,4'-diamino-difenilo, 3,3'-  
-dietoxi-4,4'-diamino-difenilo, 3-metil-4,4'-diamino-  
-difenilo, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-difenilo, 3,3'-  
-dimetil-4,4'-diamino-6,6'-dinitro-difenilo, 2,2'-di-  
-metil-4,4'-diamino-difenilo, 2,2'-dicloro-4,4'-diamino-  
30. -5,5'-dimetoxi-difenilo, 2,2',5,5'-tetracloro-4,4'-



335647 - 12 -

- diamino-difenilo, 3,3',5,5'-tetracloro-4,4'-diamino-difenilo, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilo, percloro-4,4'-diamino-difenilo, éter 4,4'-diamino-difenílico, 3,3'-diamino-4,4'-dicloro-difenilsulfon,
5. 3,3'-diamino-4,4'-dimetoxi-difenilsulfon, 4,4'-diamino-difenilcetona, 3,3'-diamino-difenilcetona, 3,3'-diamino-4,4'-dicloro-difenilcetona, 3,3'-diamino-4,4'-dimetoxi-difenilcetona, 4,4'-diamino-difenilmetano, 3,3'-diamino-difenilmetano, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-
10. -tetracloro-difenilmetano, 4,4'-diamino-estilbeno, 4,4'-diaminobenzaniluro, 4,4'-diamino-difeniletano (sim.), 4,4'-diamino-azobenceno, 2,8-diamino-oriseno, 1,4-diamino-naftalina, 1,5-diamino-naftalina, 2,6-diamino-naftalina, 2,7-diamino-naftalina, 2-(4'-amino-
15. -fenil)-5-amino-benzotriazol, 2,5-bis(4'-amino-fenil)-oxadiazol, 4,4'-diamino-difenilúrea, 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-estilbeno, 2,6-diamino-benzotiazol, 2-(4'-aminofenil)-6-amino-benzotiazol, 2,7-diamino-fluoreno, óxido 2,7-diamino-difenilénico, 2,7-diamino-
20. difenilsulfon, 2,5-bis(4'-aminofenil)-tiadiazol, 2,5-bis(4'-aminofenil)-triazol.

- Para la condensación de los colorantes mono-azoicos (II) o bien (IIa) con las diaminas (III) en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición son de mencionar, por ejemplo, los siguientes disolventes que hierven por encima de los 80°C: benceno, tolueno, xilenos, clorobenceno, o-, m-, p-diclorobenceno, triclorobenceno, nitrobenceno, quinolina, ácido acético glacial, ciclohexano, 1,2,3,4-tetrahidronaftalina,
25. naftalina, tetracloroetileno, éter di-n-butílico, ani-
- 30.



sol, difeniléter, decalina y las mezclas de estos disolventes.

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

10. Según la selección de los componentes (II) se pueden sintetizar colorantes de fórmula (I) simétricos y asimétricos.

15. Los productos obtenidos según el presente procedimiento son de difícil solubilidad hasta insolubles en agua. Representan valiosos colorantes de pigmento cuyas tonalidades se encuentran en la zona del amarillo tirando a verde hasta amarillo. Los pigmentos se obtienen en la mayoría de los casos en forma cristalina. Se destacan por su buena intensidad de color, su muy buena estabilidad térmica, solidez a los disolventes, a la luz, al sobrelacado y a la migración, de manera que se pueden emplear para el teñido de materiales sintéticos, por ejemplo, cloruro polivinílico que contenga reblandecedores, lacas, papeles y para la preparación de pastas de impresión y pastas de pigmento.

20. Debido a su excelente estabilidad térmica son estos productos excelentemente adecuados para el teñido de polimerizados de acrilonitrilo-butadieno-estirolo mixtos y de tampón. Siguen siendo estables a temperaturas de 200°C y más.

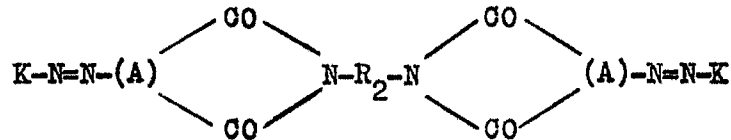
25. En la patente belga 652 251 ya se indican

30.



335647 - 14 -

colorantes de pigmento de la fórmula general



5. en las cuales K está definido como el resto de cualquier componente de copulación, A como un sistema aromático o heterocíclico y R<sub>2</sub> como resto bivalente de alquilo, arilo, aralquilo o hetero. La patente no contiene sin embargo ni un solo ejemplo para un colorante de la fórmula general allí indicada y ni siquiera un ejemplo para tan solo uno de los componentes K, A y R<sub>2</sub>. Por lo demás esta patente contiene solo muy pocos datos, y estos muy generales, sobre los procedimientos para la obtención de los colorantes de pigmento.
- 10.

En los ejemplos siguientes significan partes en peso, las indicaciones de temperatura se hacen en grados centígrados.

15. Ejemplo 1 -

- 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 a 0 - 5° se diazota con una solución de 17,1 partes de nitrito sódico en 50 partes de agua. El nitrito en exceso se elimina con ácido amidosulfónico.
- 20.

- 43 partes de 1-fenil-3-metil-pirazolon-(5) se suspenden en 200 partes de etanol, se agregan 400 partes de sosa cáustica al 10%, se introducen 250 g de hielo y después, a 5 - 15° y en porciones la sus-
- 25.

14 ENE.



335647 - 15 -

pensión diazoica de arriba. Terminada la copulación se acidifica con solución semiconcentrada de ácido clorhídrico, se aspira, se lava libre de ácido con agua y a 80° se seca en el armario secador. El ren-

5. dimiento asciende a 85 partes de colorante azoico.

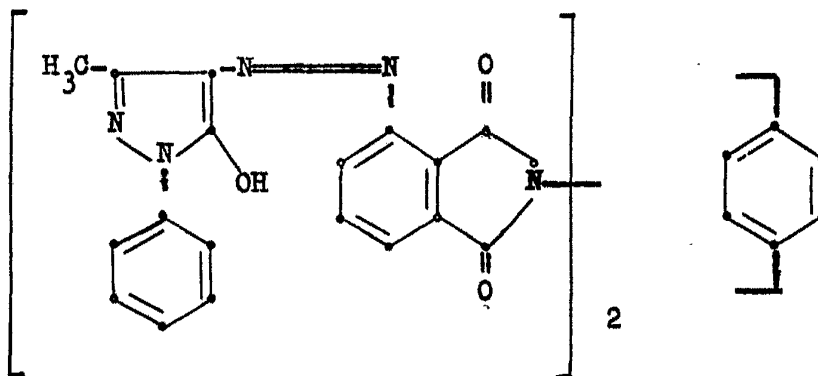
Para la transformación en el anhídrido se calientan las 85 partes del colorante azoico con 500 partes de clorobenceno y 50 partes de anhídrido acético durante 3 - 4 horas a unos 110°, se enfría a temperatura ambiente, se aspira, se lava con bencina ligera y se seca. Se obtienen así 80 partes de anhídrido monoazo-o-dicarboxílico cuyo p.f. es de 286-8°.

10.

7,20 partes del anhídrido y 1,08 partes de 1,4-diaminobenceno se calientan en una solución de 25 partes de ácido acético glacial y 500 partes de o-diclorobenceno durante 25 horas a 130-140°. El pigmento se aspira a 60-70°, se lava con 100 ml de o-dicloro-benceno y después se seca en vacío a 80° hasta obtener constancia en el peso. Trabajando de esta manera se obtienen 7,20 partes de un colorante de pigmento amarillo de composición,

15.

20.



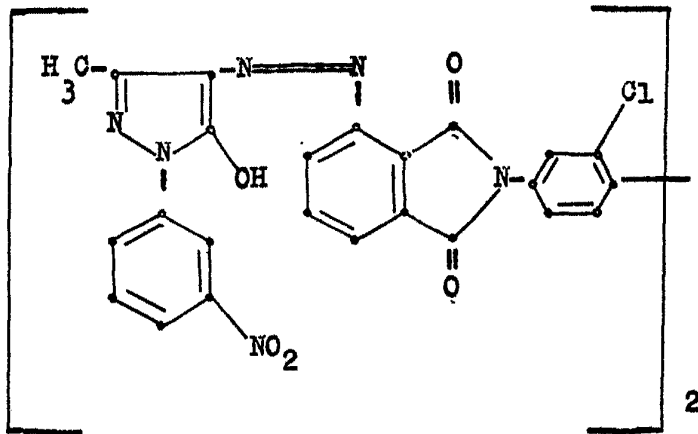
Ejemplo 12 -

44,5 partes de ácido 3-amino-ftálico se diazotan como en el ejemplo 1.

5. Se suspenden 70 partes de 1-(3'-nitrofenil)-3-metil-pirazolon-(5) en 200 partes de etanol, se agregan 400 partes de sosa cáustica al 10%, se introducen 250 partes de hielo y se copula a continuación a 5-10° agregando la suspensión diazoica del ácido 3-amino-ftálico en porciones. Terminada la copulación se ajusta el pH, con ácido clorhídrico semiconcentrado, a 1-2 y el colorante azoico se aspira, se le lava libre de ácido con agua y se seca a 80°. El rendimiento asciende a 98 partes de colorante que calentando durante
10. 3-4 horas en 500 partes de clorobenceno con 50 partes de anhídrido acético se transforma en el anhídrido dicarboxílico. Rendimiento en anhídrido: 82 partes del p.f. 305°.
- 15.

- 8,3 partes de ácido monoazo-o-dicarboxílico en 500 partes de o-dicloro-benceno se calientan con
20. 25 partes de ácido acético durante 4 horas a 120°. Después se agregan 2,53 partes de 2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenil y se calienta durante otras 25 horas a 130-140°. A continuación se enfría a 60-70°, se aspira el pigmento precipitado, se le lava con 100 partes de o-dicloro-benceno caliente y se seca en vacío
25. a 80° hasta obtener constancia en el peso. Se obtienen así 9,5 partes de un colorante de pigmento amarillo que posee muy buena solidez a la luz y al sobrelacado y tiene la composición siguiente:

335647<sup>-17-</sup>



Ejemplo 3 -

44,5 partes de ácido 3-amino-ftálico se diazotan de modo análogo al ejemplo 1.

5. 50 partes de 1-(4'-metilfenil)-3-metil-pirazolon-(5) se suspenden en 200 partes de etanol, se agrega una solución de 40 partes de hidrato sódico en 60 partes de agua y a continuación 200 partes de hielo y seguidamente se introduce en porciones la suspensión diazoica a 5-10°.

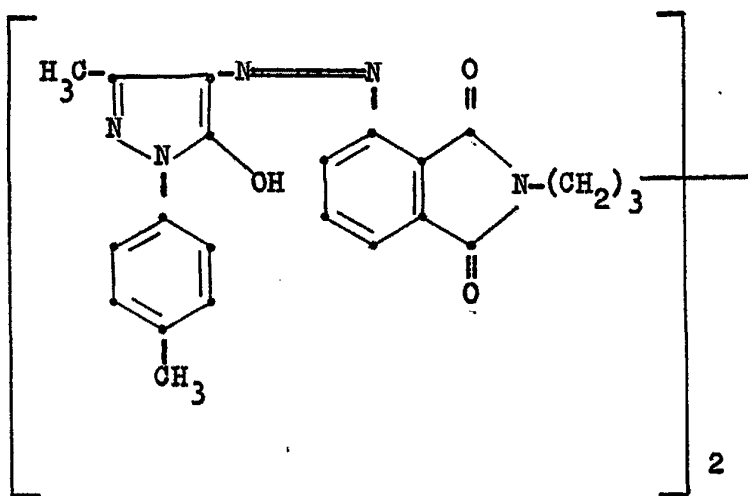
10. Terminada la copulación se acidifica con ácido clorhídrico semi-concentrado, el colorante se aspira, se le lava libre de ácido con agua y se seca en el armario secador a 80°. El rendimiento en colorante asciende a 94 partes. Calentando durante 4 horas en 600 partes de clorobenceno con 60 partes de anhídrido acético, aspirando y secando se obtienen 84 partes del anhídrido dicarboxílico del colorante cuyo punto de fusión es de 294-5°.

20. 7,4 partes de este anhídrido monoazo-o-dicarboxílico se suspenden en una solución de 500



partes de o-diclorobenceno y 50 partes de ácido acético, se agregan 1,16 partes de hexametilén-diamina y el preparado se calienta durante 25 horas a 130-140°. El pigmento se aspira a 50° y se seca en vacío a 80°.

5. Se obtienen así 7,1 partes de un colorante de pigmento amarillo de solidez muy buenas y de la siguiente composición:



10. Si se trabaja según los procedimientos indicados en los ejemplos 1-3, pero en lugar de los componentes diazoicos, los componentes de copulación y las diaminas allí mencionados se emplean los componentes diazoicos, de copulación y diamínicos señalados en la tabla, se obtienen asimismo colorantes de pigmento amarillos muy valiosos.

335647-19 -



Componente diazoico	Componente de copulación	Diamina
Acido 3-amino-ftálico	1-fenil-3-metil-pirazolon-(5)	1,4-diamino-butano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	"	4,4'-diamino-di-fenilo
"	"	4,4'-diamino-di-feniléter
"	"	3,3'-diamino-di-n-propiléter
"	"	2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo
"	1-(4'-metilfenil)-3-metil-pirazolon-(5)	1,4-diamino-butano
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	"	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-di-fenilo
"	"	2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo
"	"	3,3'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo
"	1-(3'-nitrofenil)-3-metil-pirazolon-(5)	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-butano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	4,4'-diamino-di-fenil-metano
"	"	1,4-diamino-benceno
"	"	1,4-diamino-2-cloro-benceno
"	"	éter 3,3'-diamino-di-n-propílico

335647-20-



Componente diazoico	Componente de copulación	Diamina
Acido 3-amino-ftálico	1-fenil-3-carboetoxi-pirazolón-(5)	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-butano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	éter 3,3'-diamino-di-n-propílico
"	"	1,4-diamino-benceno
"	"	1,4-di-(aminometil)-benceno
"	1-(4'-clorofenil)-3-carboetoxi-pirazolón-(5)	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-butano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	3,3'-dimetil-4,4'-diamino-difenilo
"	"	éter 4,4'-diamino-difenílico
"	1-(3'-sulfonamidofenil)-3-metil-pirazolón-(5)	1,2-diamino-etano
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	1,4-diamino-naftalina
"	"	2,7-diamino-naftalina
"	1-(3'-clorofenil)-3-metil-pirazolón-(5)	1,2-diamino-etano
"	"	1,4-diamino-benceno
"	"	1,6-diamino-hexano
"	"	2,2'-dicloro-4,4'-diamino-difenilo



335647 - 21 -

<u>Componente diazoico</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Diamina</u>
Acido 3-amino-ftálico	1-(3'-clorofenil)-3-metil-pirazolon-(5)	éter 4,4'-diamino-difenilico
"	"	4,4'-diamino-estilbeno
"	1-fenil-3-carbonamido-pirazolon-(5)	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	1,2-diamino-etano
"	1-fenil-3-carbometoxi-pirazolon-(5)	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	1,2-diamino-etano
Acido 3-amino-4,5-dicloro-ftálico	1-fenil-3-metil-pirazolon-(5)	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	1,2-diamino-etano
Acido 3-amino-6-metil-ftálico	"	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	1,2-diamino-etano
Acido 3-amino-6-metoxi-ftálico	"	1,4-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	1,2-diamino-etano
Acido 3-amino-4-cloro-ftálico	"	1,2-diamino-benceno
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	1,2-diamino-etano
"	"	4,4'-diamino-benzaniluro

14 ENE. 1952



- 22 -

335647

Componente diazoico	Componente de copulación	Diamina
Acido 3-amino-ftálico	1-(2'-clorofenil-3-metil-pirazolon-(5))	1,2-diamino-etano
"	"	4,4'-diamino-difenilo
"	"	4,4'-diamino-benzaniluro
"	"	4,4'-diamino-difenilúrea
"	"	4,4'-diamino-difenilsulfón

Ejemplo 4 -

7,90 partes del anhídrido dicarboxílico del colorante de ácido 3-amino-ftálico diazotado y 1-(2'-clorofenil)-3-metil-pirazolon-(5) y 1,08 partes de 1,4-diamino-benceno se calientan bajo reflujo en una mezcla de 250 partes de clorobenceno y 25 partes de ácido acético durante 6 horas, el pigmento precipitado se aspira a 70°C, se lava con 200 partes de clorobenceno caliente a 70°C en 5 porciones y se seca en vacío a 80°C hasta obtener constancia en el peso. El rendimiento asciende a 8,1 partes de un colorante de pigmento amarillo tirando a verde con muy buena solidez a la luz.

Ejemplo 5 -

8,90 partes del colorante monoazoico de ácido 3-amino-6-cloro-ftálico diazotado y 1-(2'-clorofenil)-3-metil-pirazolon-(5) se calientan durante 2 horas a 120°C en una mezcla de 250 partes de o-diclorobenceno y 25 partes de ácido acético glacial. Después se agregan 2,27 partes de 4,4'-diamino-benzani-

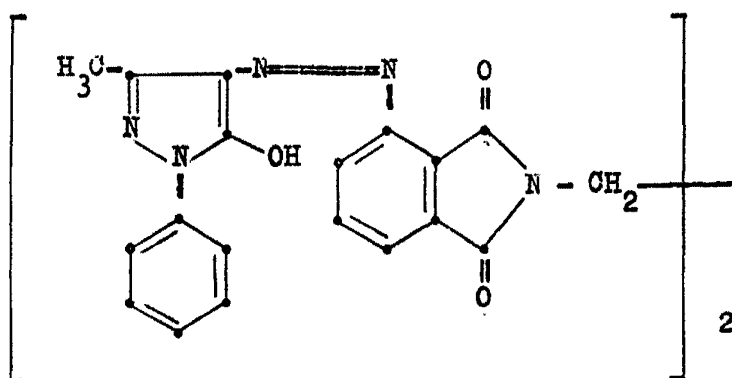
14 DE 1967

335647 - 23 -

niluro y se mantiene durante otras 6 horas a 120°C. El pigmento se aspira entonces a 60°C, se lava con o-diclorobenceno caliente y se seca. Se obtienen 9,80 partes de colorante de pigmento.

5. Ejemplo 6 -

- 7,20 partes del anhídrido del colorante azoico de ácido 3-amino-ftálico y 1-fenil-3-metil-pirazolon-(5) (ó 7,50 partes del correspondiente ácido dicarboxílico) y 0,60 partes de 1,2-diamino-etano se calientan en una mezcla de 250 partes de nitrobenzeno y 50 partes de ácido propiónico durante 8 horas a 120°C, el pigmento precipitado se aspira a 60 hasta 70°C, se lava con nitrobenzeno y se seca en vacío hasta obtener constancia en el peso. El rendimiento asciende a 6,65 partes de un pigmento amarillo tirando a rojo de fórmula
- 10.
- 15.



El compuesto posee muy buena solidez a la luz y al sobre-lacado.

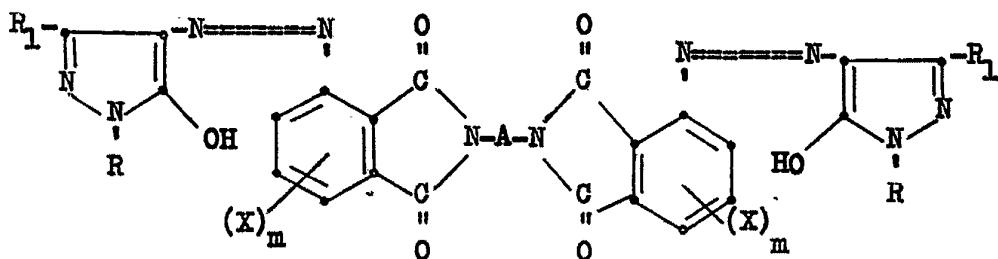
14 ENERO 1967

335647<sup>24 -</sup>  
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. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha 14 de enero de 1966, nº F 48.167

5. 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 14 de enero de 1966, nº F 48.167
10. 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 OBTENCIÓN DE COLORANTES AZOICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos, libres de radicales sulfónicos, de la fórmula general

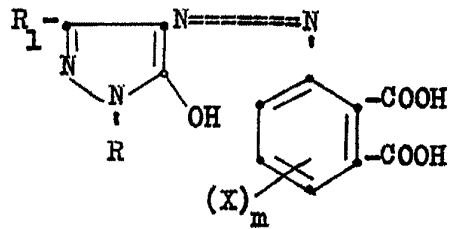


20. en la cual R significa un átomo de hidrógeno, o restos de alquilo, aralquilo, carboáclicos o heterocíclicos, iguales o distintos, en caso dado sustituidos, R<sub>1</sub> restos de alquilo, arilo, carbalcoxi o carbamido, los res-

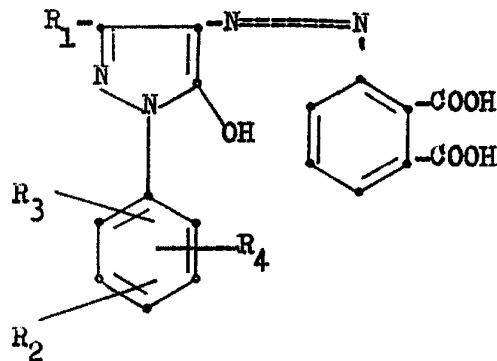
14 ENERO 1950

335647-25-

tos X sustituyentes iguales o distintos, m números enteros de 0 hasta 3 y A un resto alifático, aralifático, carbocíclico o heterocíclico, caracterizado porque los compuestos azoicos de fórmula



5. en la cual R, R<sub>1</sub>, X y m tienen el significado de arriba, o los derivados funcionales de estos ácidos dicarboxílicos, se hacen reaccionar en una proporción molar de aproximadamente 2:1 en presencia de agentes de condensación ácidos con diaminas de fórmula

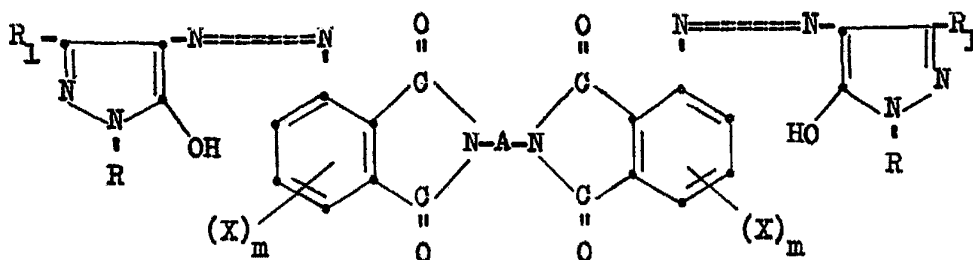


10. en la cual A tiene el significado de arriba y los componentes en cuestión se seleccionan de manera que los colorantes finales queden libres de radicales sulfónicos.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación

15. 1<sup>a</sup>, caracterizado porque como compuesto dicarboxi-

-azoico se emplea un compuesto de fórmula



5. en la cual  $R_1$  significa restos de metilo, carbometoxi o carboetoxi,  $R_2$  hidrógeno, un sustituyente metilo, cloro, nitro, metoxi, etoxi o sulfonamido,  $R_3$  hidrógeno, un sustituyente metilo, cloro o metoxi y  $R_4$  hidrógeno o un sustituyente cloro, o los derivados funcionales de estos ácidos dicarboxílicos.

10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la condensación se realiza en un disolvente orgánico de elevado punto de ebullición, preferentemente en un disolvente que hierve por encima de los  $80^\circ$ , ventajosamente en mono-, di- ó triclorobencenos, xilenos, nitrobenzeno, tetralina o quinolina a temperatura más elevada.

15. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de ácido acético y/o ácido propiónico como agente de condensación.

20. 5ª.- "Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

335647 - 27 -

14



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

Madrid,  
14 ENE 1967  
FARBENFABRIKEN BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT.-

↓ GOMEZ ACEDO Y NOBEI  
Firmador: E. Fernández Ruiz