

361135

PATENTE DE INVENCION

Le A 11 161-Sp.

SECCION TECNICA
ASOCIACION I.P.C.
CLASE C-09
SUBCLASE B



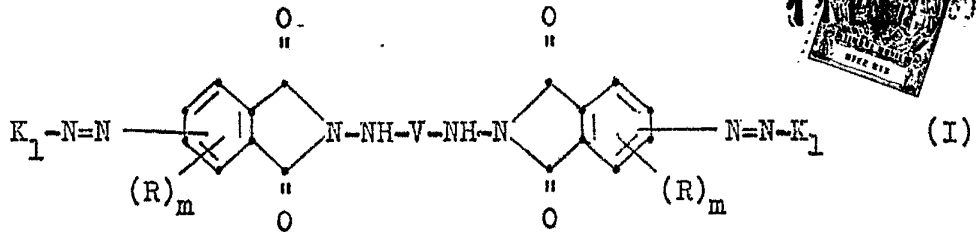
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de colorantes azóicos libres de radicales ácido sulfónico".

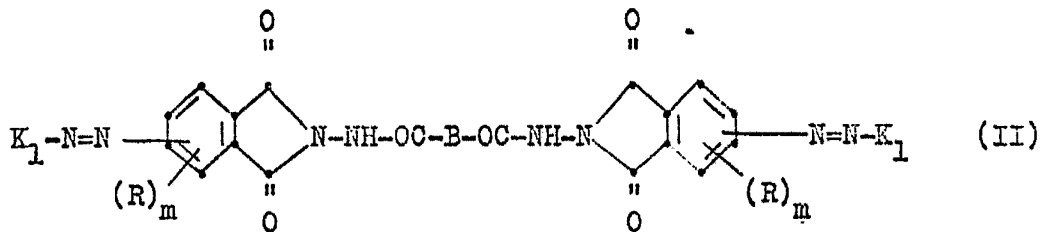
Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar nuevos y valiosos colorantes azóicos, de fórmula general:

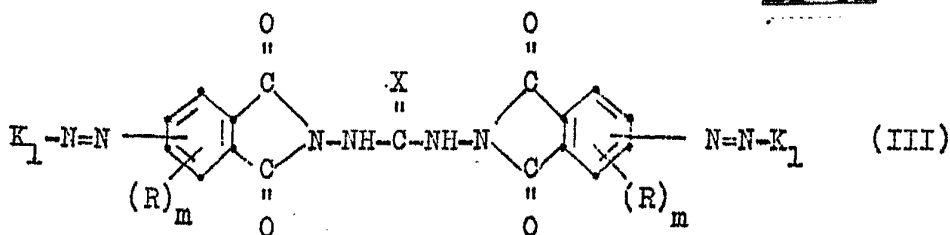


en la que V significa un resto -OC-B-CO- o un resto $\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ en los que B significa un enlace directo, tal como un resto alifático, aralifático, carbocíclico o heterocíclico, en caso dado sustituido, y X significa NH, O ó S, K_1 significa el resto de un compuesto de copulación monofuncional, R significa sustituyentes iguales o distintos y m representa un número entero de 0 hasta 3.

Colorantes adecuados son, por ejemplo, aquellos de fórmula general:



en la que B significa un enlace directo, tal como un resto alifático, aralifático, carboxíclico o heterocíclico, en caso dado sustituido, K_1 el resto de un compuesto de copulación monofuncional, R significa sustituyentes iguales o distintos y m representa un número entero de 0 hasta 3, así como aquellos de fórmula general:



en la que X significa NH, O ó S, K₁ significa el resto de un compuesto de copulación monofuncional, R significa sustituyentes iguales o distintos y m representa un número entero de 0 hasta 3.

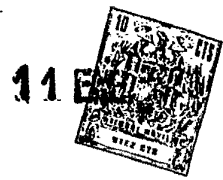
5. Restos alifáticos B adecuados son especialmente restos alquileno de cadena recta o ramificada que, en caso dado, puede estar interrumpidos por heteroátomos o restos carbocíclicos, por ejemplo, los restos: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_4-$,



10. Restos aralifáticos adecuados son especialmente los restos aralquileno.

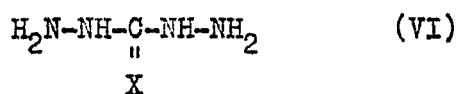
Restos carbocíclicos adecuados son especialmente los restos propileno y naftaleno, en caso dado sustituidos, también por ejemplo los restos

15. fenilo enlazados por puentes, tales como, por ejemplo, los siguientes:

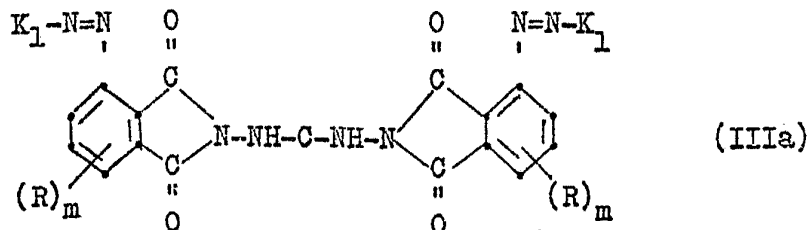


en la que K_1 , R, B y m tienen el significado arriba indicado.

5. Los nuevos colorantes azóicos de fórmula (III) se obtienen sí los compuestos azóicos de fórmula (IV), o bien sus derivados funcionales, tales como anhídridos, semiésteres o ésteres neutros, se hacen reaccionar con compuestos de fórmula general:



10. en la que X tiene el significado de NH, O ó S, en una proporción molar de 2:1, en caso dado en presencia de agentes de condensación adecuados, en un disolvente orgánico de elevado punto de ebullición, seleccionándose los compuestos de partida en forma tal que los colorantes finales estén libres de radicales ácido sulfónico. Compuestos (IV) preferentes son aquellos de fórmula (IVa), o bien sus derivados funcionales, que suministran colorantes de fórmula general:



en la que K_1 , R, m y X tienen el significado arriba indicado.



- Los colorantes de partida de fórmula (II) o bien (IIa) se obtienen, en forma usual, por diazotación de los ácidos aminoftálicos, en caso dado sustituidos, o sus derivados funcionales, y
5. copulación con compuestos de copulación monofuncionales.

- Compuestos diazóticos adecuados para la obtención de los compuestos de partida (IV), o bien sus derivados funcionales son, por ejemplo,
10. el ácido 3- y 4-amino-ftálico, 3-amino-ftalato de dimetilo, el ácido 3-amino-6-metil-ftálico, el ácido 3-amino-5-nitro-ftálico, el ácido 3-amino-6-metoxi-ftálico, el ácido 3-amino-4-metoxi-ftálico, el ácido 3-amino-6-cloro-ftálico, el ácido 3-amino-5,6-dimetoxi-ftálico,
15. el ácido 4-amino-3-cloro-ftálico, el ácido 4-amino-5-cloro-ftálico, 4-amino-ftalato de dimetilo, ácido 4-amino-3-metil-ftálico, el ácido 4-amino-5-metil-ftálico, el ácido 4-amino-3-metoxi-ftálico, el ácido 4-amino-5-metoxi-ftálico y el ácido 4-amino-
20. 3,6-dicloro-ftálico.

Como componentes de copulación monofuncionales K_1 -H entran, por ejemplo, en consideración:

- 2-hidroxi-N-fenilnaftoamida-(3),
25. 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metil)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(4'-metil)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metoxi)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(4'-metoxi)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(3'-nitro)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2'-cloro)-naftoamida-(3),
30. 2-hidroxi-N-fenil-(4'-cloro)-naftoamida-(3),



- 2-hidroxi-N-fenil-(2',4'-dimetil)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metil-5'-cloro)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metil-4'-cloro)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2',4'-dimetoxi-5'-cloro)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metil-4'-metoxi)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metoxi-5'-cloro)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metil-3'-cloro)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-nafto-(3)-(naftil-(1'))-amida, 2-hidroxi-nafto-(3)-(naftil-(2'))-amida, 2-hidroxi-N-fenil-(2'-etoxi)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(4'-etoxi)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metoxi-5'-metil)-naftoamida-(3), 2-hidroxi-N-fenil-(4'-acetilamino)-naftoamida-(3), 5-(2',3'-hidroxi-naftoilamino)-benzimidazolona, 1-fenil-3-metil-pirazolona-5, 1-(4'-clorofenil)-3-metil-pirazolona-5, 1-(4'-metil-fenil)-3-metil-pirazolona-5, 1-(3'-nitro-fenil)-3-metil-pirazolona-5, 1-(2'-clorofenil)-3-metil-pirazolona-5, 1-fenil-pirazolona-5-carboxil-3-amida, 1-fenil-pirazolona-5-carboxilato-3-metilico, 1-fenil-3-metil-5-amino-pirazola, N-fenilacetoacetamida, N-fenil-(2-cloro)-acetoacetamida, N-fenil-(2,4-dimetil)-acetoacetamida, N-fenil-(2-metoxi)-acetoacetamida, acetoacet-naftil-(1)-amida, N-fenil-(2-metil-3-cloro)-acetoacetamida, N-fenil-(2-metil-5-cloro)-acetoacetamida, N-fenil-(2-metil-4-cloro)-acetoacetamida, N-fenil-(2,4-dicloro)-acetoacetamida, N-fenil-(2-nitro-4-cloro)-acetoacetamida, N-fenil-(2-nitro-4-metil)-acetoacetamida, N-fenil-(2-nitro-4-metoxi)-acetoacetamida, N-fenil-(4-etoxi)-acetoacetamida, acetoacet-2-(6-etoxibenzotiazolil)-amida, 5-acetoacetilamino-bencimidazolona.



- La condensación de los compuestos azóicos (IV), bién (IVa), con los compuestos del tipo (V), o bién (VI), se efectúa preferentemente en un disolvente orgánico de punto de ebullición elevado, en presencia de agentes deshidratantes. La condensación se efectúa, por ejemplo, a temperatura elevada, por lo general en la zona entre 80°C hasta 240°C y preferentemente entre 100°C y 180°C, en caso dado bajo presión.
- 5.
10. Compuestos adecuados de fórmula (V) son, por ejemplo, dihidrazida del ácido oxálico, dihidrazida del ácido malónico, dihidrazida del ácido succínico, dihidrazida del ácido adípico, dihidrazida del ácido tereftálico, dihidrazida del ácido isoftálico,
15. dihidrazida del ácido 4-cloro-iso-ftálico, dihidrazida del ácido 2,5-dicloro-tereftálico, dihidrazida del ácido 3-nitro-tereftálico, dihidrazida del ácido naftalen-2,6-carboxílico, dihidrazida del ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, dihidrazida del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, dihidrazida del ácido stilben-dicarboxílico-4,4', dihidrazida del ácido azobenzol-dicarboxílico-4,4', dihidrazida del ácido difenil-dicarboxílico-4,4', dihidrazida del ácido difeniléter-dicarboxílico-4,4', dihidrazida del ácido benzanilida-dicarboxílico-4,4', dihidrazida del ácido difenilmetan-dicarboxílico-4,4'.
- 20.
- 25.

Compuestos adecuados de fórmula (VI) son, por ejemplo, la N,N-diaminoguanidina, la carbo-bishidrazida y la tiocarbohidrazida.

30. Disolventes orgánicos de elevado



11 ENE 1969

- punto de ebullición adecuados para la condensación de (IV), ó bien (IVa), o bién sus derivados funcionales, por ejemplo los correspondientes anhídridos, con (V), o bien (VI), son, por ejemplo los siguientes
5. disolventes que hierven por encima de los 80°C: benceno, tolueno, xilenos, clorobenceno, o-, m-, p-diclorobenceno, triclorobencenos, quinolina, nitro-benceno, ácido acético glacial, ciclohexano, 1,2,3,4-tetrahidro-naftaleno, naftaleno, tetracloroetileno,
 10. anisol, difeniléter, di-n-butiléter, decalina y mezclas de tales disolventes. Como agentes deshidratantes a emplear preferentemente entran, por ejemplo en consideración: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, acetato sódico anhidro, cloruro de cinc,
 15. cloruro férrico, cloruro de aluminio y trifluoruro de boro.

- Para la reacción de los colorantes monoazóicos (IV), o bien (IVa), o sus anhídridos, con los compuestos (V), o bien (VI), se selecciona exactamente la proporción molar 2:1 para no obtener
20. compuestos (I) impurificados por colorantes monoazóicos (III) o bien (IIIa). Según sí se emplean compuestos (IV), o bien (IVa), iguales o distintos, se pueden sintetizar colorantes de fórmula (I) simétricos o asimétricos.
 - 25.

- Los productos que se obtienen según el presente procedimiento son nuevos y valiosos pigmentos que se destacan, en general, por una buena solidez a la luz, a los disolventes y a la migración,
30. así como una buena estabilidad térmica sobre los más



11 E

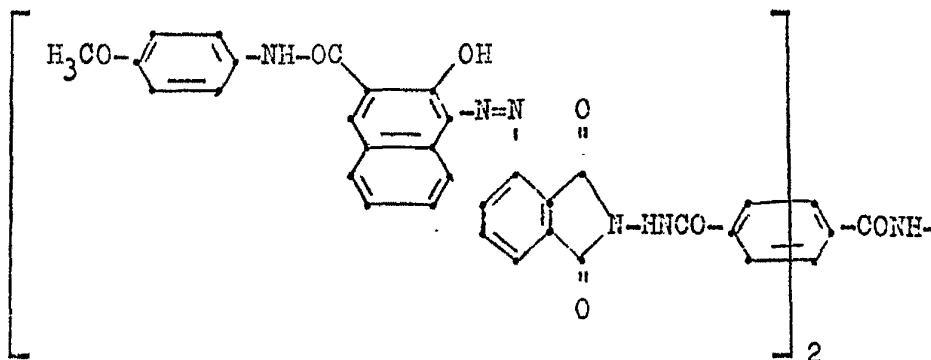
- distintos sustratos. Se aplican para el teñido de papeles, lacas y materiales sintéticos, tales como, por ejemplo, cloruro de polivinilo que contiene reblandecedor, polietileno y copolímeros ABS y copolímeros tampón y para la obtención de pastas de pigmentos y colores de estampación.

En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

10.

Ejemplo 1

- 9,7 partes del colorante monoazóico de ácido 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-N-fenil-(4'-metoxi)-naftoamida-(3) se calientan en una mezcla de 200 partes de clorobenceno y 20 partes de ácido acético glacial durante 30 minutos a 100°C.
15. Después se agregan 1,94 partes de dihidrazida del ácido tereftálico y se calienta durante otras 5 horas a 110-120°. Se aspira ahora en caliente, se lava con 150 partes de clorobenceno caliente, después con 100 partes de metanol frío y se seca a 50° en el armario secador con circulación de aire. El rendimiento asciende a 8,9 partes de un pigmento burdeos sólido al sobrelacado de fórmula,
- 20.

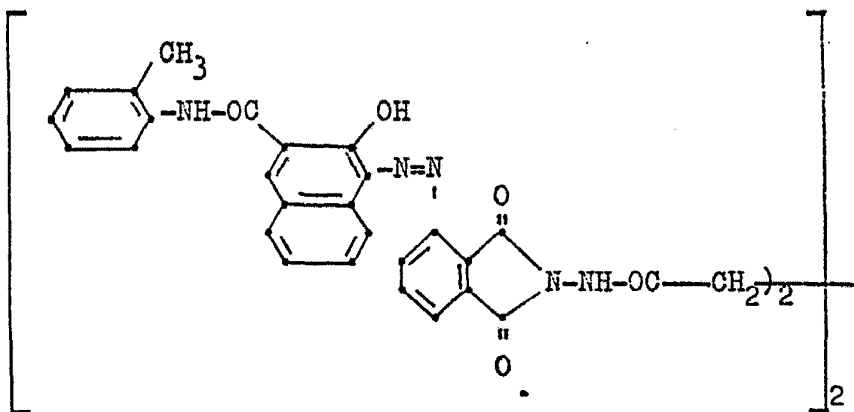




Ejemplo 2

11 E.E.

5. 9,4 partes del colorante azóico de ácido 3-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metil)-naftoamida-(3) y 1,74 partes de dihidrazida del ácido adípico se calientan en una mezcla de 200 partes de quinolina y 20 partes de ácido acético glacial durante 4 horas a 120°, el pigmento se aspira a 100°, se lava cada vez con 200 partes de quinolina y benceno y a 80° se seca en vacío hasta peso constante.
10. Se obtienen 10,2 partes de un pigmento rojo tirando a azul, sólido a los disolventes, de fórmula:

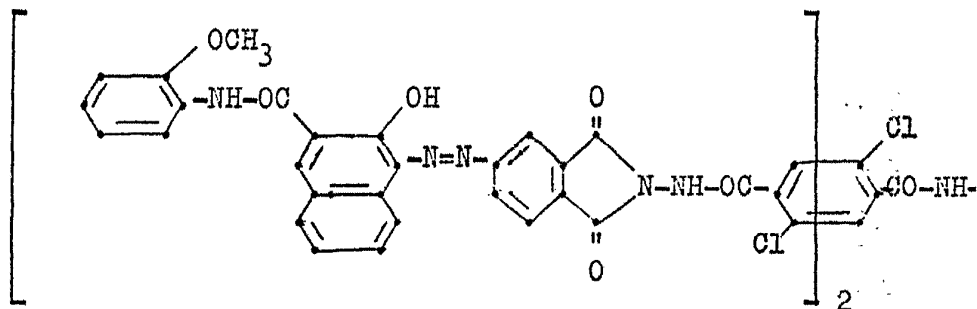


Ejemplo 3

15. 9,7 partes del colorante de pigmento de ácido 4-amino-ftálico diazotado y 2-hidroxi-N-fenil-(2'-metoxi)-naftoamida-(3) se calientan en una mezcla de 150 partes de o-diclorobenceno y 15 partes de ácido acético glacial durante 30 minutos a 100°. Se agregan 2,7 partes de dihidrazida del ácido 2,5-dicloro-tereftálico y se mantiene durante otras 3 horas a 120°, se aspira en caliente, se lava con quinolina caliente y ulteriormente con metanol y se seca a 50°. El rendimiento asciende a 9,5 partes de un pig-
- 20.



mento rojo de fórmula:



Pigmentos asimismo valiosos se obtienen sí en lugar de los compuestos diazónicos, de copulación y de imidación indicados en los ejemplos 1-3 se emplean los compuestos indicados en las tablas a continuación, obteniéndose pigmentos de las tonalidades de color indicadas.



Compuesto dia-zóico	Compuesto de co-pulación	Compuesto de imi-dación.	Tonalidad de color
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-naftoamida-(3)	Dihidrazida del ácido oxálico	rojo
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido malónico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido 2,5-dicloro-tereftálico	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(4'-etoxi)-naftoamida-(3)	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido 4,4'-difenil-dicarboxílico	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido malónico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido 2,5-dicloro-tereftálico	"

01 ENE



Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(4'-metoxi)-naftoamida-(3)	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido malónico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"
"	"	Dihidrazida del ácido 2,5-dicloro-tereftálico	"
"	2-hidroxi-N-fenil-(2'-metil)-naftoamida-(3)	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido malónico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	2-hidroxi-N-fenil-(2'-metil)-naftoamida-(3)	Dihidrazida del ácido subérico	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido 2,5-dicloro-tereftálico	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(4'-cloro)-naftoamida-(3)	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido malónico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"



"	"	Dihidrazida del ácido subérico	"
"	5-(2'-hidroxi-naftoil-(3')-amino)-benzimidazolona	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"
"	"	Dihidrazida del ácido subérico	"
Acido 3-amino-ftálico	"	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido malónico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"
"	"	Dihidrazida del ácido subérico	"
Acido 4-amino-5-metoxi-ftálico	5-(2'-hidroxi-naftoil-(3')-amino)-benzimidazolona	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"
Acido 3-amino-ftálico	5-acetoacetilamino-benzimidazolona	Dihidrazida del ácido tereftálico	amarillo
"	"	Dihidrazida del ácido oxálico	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"
"	1-fenil-3-metil-pirazolona-5	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido 2,5-dicloro-tereftálico	"



"	"	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"
Acido 3-amino-ftálico	N-fenil-(2,5-dimeto-xi-4-cloro)-acetoacetamida	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido malónico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
Acido 4-amino-ftálico	N-fenil-(2,4-dimetil)-acetoacetamida	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico	"
Acido 3-amino-ftálico	1-fenil-3-metil-pirazolona-5	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido malónico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
"	1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido malónico	"
"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Dihidrazida del ácido oxálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido succínico	"
"	"	Dihidrazida del ácido adípico	"



"	"	Dihidrazida del ácido tereftálico	"
"	"	Dihidrazida del ácido dicloro-tereftálico	"

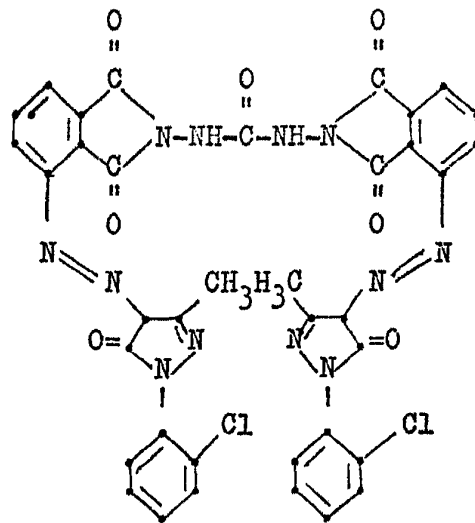
Ejemplo 4

- 10,1 partes del colorante de ácido 3-aminoftálico diazotado y 2-hidroxi-nafto-(3)-naftilamida se calientan en una mezcla de 150 partes de o-diclorobenceno y 15 partes de ácido acético glacial durante 30 minutos a 100°C. Después se agregan 1,9 partes de dihidrazida del ácido tereftálico y se calienta durante otras 3 horas a 120°C. Se aspira en caliente, se lava con clorobenceno, después ulteriormente con metanol y se seca a 50°C: Se obtiene, en buen rendimiento, un colorante rojo, tirando a azul, que incorporado en lacas o materiales sintéticos orgánicos dá unos tejidos claros muy sólidos a la luz, al sobrecalado y a la migración.

15.

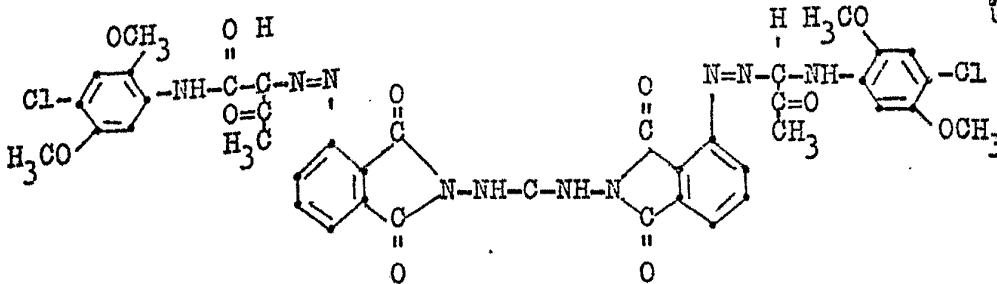
Ejemplo 5

- 8,0 partes del colorante monoazóico de ácido 3-amino-ftálico diazotado y 1-(2-cloro-fenil)-3-metil-pirazolona-(5) se calientan en una mezcla de 200 partes de clorobenceno y 20 partes de ácido acético glacial durante 30 minutos a 100°C. Después se agregan 0,9 partes de carbo-bishidrazida y se calienta durante otras 5 horas a 110-120°C. Se aspira en caliente, se lava con 150 partes de clorobenceno caliente, después con 100 partes de metanol y se seca. Se obtienen 8,1 partes de un pigmento amarillo, sólido a la luz y a la migración de fórmula:



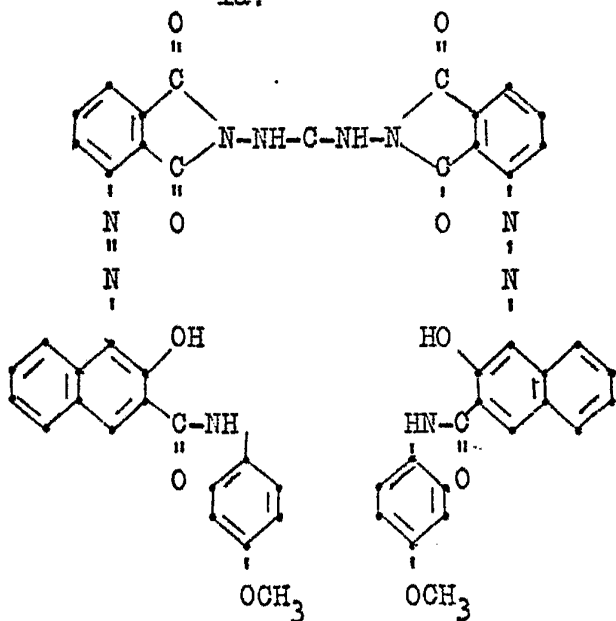
Ejemplo 6

- 9,26 partes del colorante monoazótico de ácido 3-amino-ftálico diazotado y N-fenil-(2,5-dimetoxi-4-cloro)-acetoacetamida se calientan en 200 partes de 1,2,4-triclorobenceno durante 30 minutos a 150°C. Después se agregan 0,9 partes de carbobishidrazida se calienta durante otras 5 horas a 140-150°C y se aspira a 100°C. El residuo de filtración se lava con 50 partes de clorobenceno, después con 50 partes de metanol y se seca. Se obtiene un colorante amarillo que incorporado en las lacas orgánicas o materiales sintéticos dá una buena solidez a la luz y al sobrelacado así como una solidez a la migración. Posee la fórmula,



Ejemplo 7

9,7 partes del colorante monoazóico de ácido 3-aminoftálico diazotado y 2-hidróxi-N-fenil-(4'-metoxi)-naftoamida-(3) se calientan en una mezcla de 200 partes de clorobenceno y 20 partes de ácido acético glacial durante 30 minutos a 100°C. Después se agregan 0,9 partes de carbobishidrazida y se calienta durante 5 horas a 120°C. Se aspira en caliente, se lava con 50 partes de clorobenceno, después con 50 partes de metanol y el residuo de filtración se seca. Se obtiene en buen rendimiento un pigmento marrón con muy buena solidez a la luz, al sobrelacado y a la migración, con la siguiente fórmula:

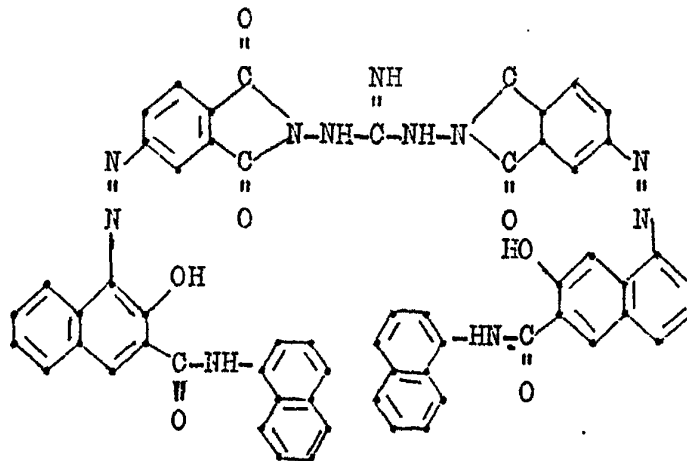




11 E.L.

Ejemplo 8

10,1 partes del colorante de ácido 4-aminoftálico diazotado y 2-hidroxi-nafto-(3)- α -naftilamida se calientan en una mezcla de 150 partes de o-diclorobenceno y 15 partes de ácido acético glacial durante 30 minutos a 100°C. Después se agregan 0,89 partes de N,N'-diaminoguanidina y se calienta durante otras 3 horas a 110°C. Se aspira en caliente, se lava ulteriormente con o-diclorobenceno caliente y metanol y se seca. Se obtiene un pigmento rojo de fórmula:



15. Pigmentos asimismo valiosos se obtienen si en lugar de los componentes diazóticos, de copulación y de imidación indicados en los ejemplos 4-8 se emplean los componentes indicados en la tabla a continuación con lo que se obtienen pigmentos de las tonalidades de color indicadas.



11 ERL 1901

Compuesto diazótico	Compuesto de copulación	Dihidrazida	Tonalidad de color
Acido 3-amino-ftálico	3-metil-pirazolona-(5)	Carbo-bishidrazida	amarillo
"	1-fenil-3-metil-pirazolona-(5)	Tiocarbohidrazida	"
"	1-(2-cloro-fenil)-3-metil-pirazolona-(5)	N,N'-diamino-guandina	"
"	1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol	Carbo-bishidrazida	"
"	N-fenil-(2,5-dimetoxi-4-cloro)-acetacetamida	N,N'-diamino-guandina	"
"	N-fenil-(2,4-dimetil-acetoacetamida	Tiocarbohidrazida	"
Acido 4-amino-ftálico	3-metil-pirazolona-(5)	Carbo-bishidrazida	"
"	1-fenil-3-metil-pirazolona-(5)	Tiocarbohidrazida	"
"	1-(4-cloro-fenil)-3-metil-pirazolona-(5)	"	"
"	1-fenil-pirazolona-(5)-carboxil-(3)-amida	N,N'-diamino-guandina	"
"	5-amino-pirazol	Carbobishidrazida	"
"	N-fenil-(4-cloro)-acetacetamida	"	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-naftoamida-(3)	"	naranja
"	"	N,N'-diaminoguandina	rojo
"	"	Carbo-bishidrazida	naranja
"	"	N,N'-diaminoguandina	rojo
Acido 4-amino-ftálico	"	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diaminoguandina	naranja
"	"	tiocarbohidrazida	rojo
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(4'-cloro)-naftoamida-(3)	Carbo-bishidrazida	"



11 FEB 1959

"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(4'-metoxi)-naftoamida-(3)	N,N'-diaminoguanidina	marrón rojizo
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Carbo-bishidrazida	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(4'-etoxi)-naftoamida-(3)	Carbo-bishidrazida	rojo
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(2'-etoxi)-naftoamida-(3)	Carbo-bishidrazida	naranja
"	"	N,N'-diamino-guanidina	rojo
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 4-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(2'-etoxi)-naftoamida-(3)	Carbo-bishidrazida	naranja
"	"	N,N'-diaminoguanidina	rojo
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(2'-metil)-naftoamida-(3)	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"

11 ENE



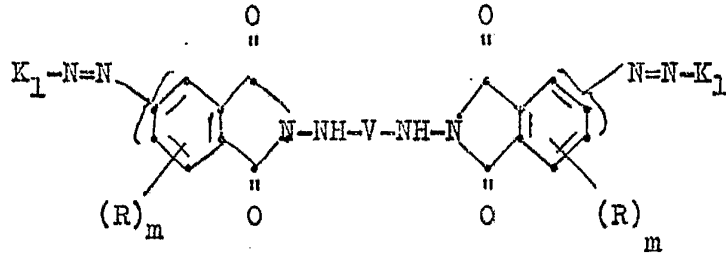
Acido 4-amino-ftálico	"	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbo-hidrazida	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(3'-nitro)-naftoamida-(3)	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(2,5'-dimetoxi)-naftoamida-(3)	Carbo-bishidrazida	marrón rojizo
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-N-fenil-(2',5'-dimetoxi-4'-cloro)-naftoamida-(3)	Carbo-bishidrazida	marrón
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 4-amino-ftálico	"	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diamino-guanidina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 3-amino-ftálico	2-hidroxi-nafto-(3)- α -naftilamida	Carbo-bishidrazida	rojo



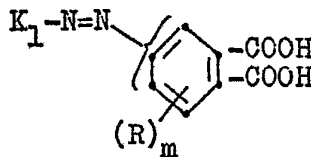
"	"	Tiocarbohidrazida	"
Acido 4-amino-ftálico	2-hidroxi-nafto-(3)- α-naftilamida	Carbo-bishidrazida	"
"	"	N,N'-diamino-guani- dina	"
"	"	Tiocarbohidrazida	"

N O T A

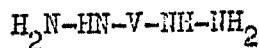
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patentes presentadas en Alemania con fechas 6 de diciembre de 1.967 y 4 de abril de 1.968, bajo los números P 16 44 237.8 y P 17 69 105.3, acogiéndose por 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 PRODUCCION DE COLORANTES AZOICOS LIBRES DE RADICALES ACIDO SULFONICO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para la producción de colorantes azoicos libres de radicales ácido sulfónico, de fórmula general



- en la que V representa un resto $-OC-B-CO-$ ó un resto
- X
"
-C-, en los que B significa un enlace directo, tal como un resto alifático, aralifático, carbocíclico o heterocíclico, en caso dado sustituido, y X representa
5. NH, O ó S, K_1 representa el resto de un compuesto de copulación monofuncional, con preferencia un resto 2-hidroxi-naftoato-(3) de arilo, acetoacetato de arilo, pirazolona-(5) o 5-amino-pirazolona, R significa sustituyentes iguales o diferentes y m representa un
10. número entero de 0 a 3, caracterizado porque los colorantes monoazóicos, de fórmula,



- en la que K_1 , R y m se definen como anteriormente, o sus derivados funcionales, se hacen reaccionar, en una proporción molar de 2:1, con compuestos de fórmula general:
- 15.



en la que V tiene el significado anteriormente indicado, seleccionándose los compuestos de partida en forma tal que los colores finales estén libres de

radicales ácido sulfónico.



5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación se efectúa en un disolvente orgánico de elevado punto de ebullición y a temperatura elevada.

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

10. 4ª.- Procedimiento para la producción de colorantes azoicos libres de radicales ácido sulfónico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de veintiseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

GÓMEZ ACEBO Y MODEJ
c. de Fernando E. Hernández Ruiz