

3. COPIA

1er. CERTIFICADO DE ADICION

Case 150-3106

1050/Dr. HW/HI

Int. Cl. C07C/C09B

Memoria Descriptiva

384675

sobre:

mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 70.995, presentada el 29 de agosto de 1969, por: PROCESAMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS AZULOS.

Solicitante

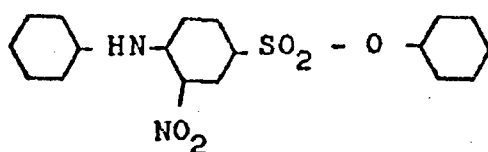
SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

10 FEB. 1976

CONCEDIDA

El objeto de la invención son compuestos azoicos de difícil solubilidad en agua, que contienen al menos cuatro núcleos de carácter aromático, llevando la molécula una agrupación de fórmula

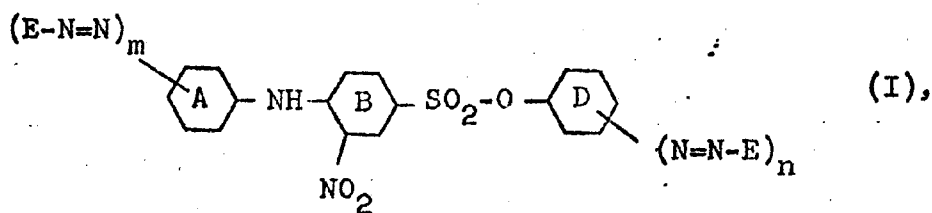
5.



Estos nuevos compuestos son excelentemente adecuados para teñir y estampar fibras e hilos así como materiales preparados a partir de ellos de sustancias orgánicas de alto peso molecular, total así como semi-sintéticas, hidrófobas.

10.

Los nuevos compuestos corresponden a la fórmula



15.

en la que los dos símbolos E, independientes entre sí, significan un resto de carácter aromático así como un resto ácido acilacético, en caso dado sustituido, m se elige entre 0 y 1 y n se elige entre 0 y 1, siendo la suma de m+n

como mínimo 1, y llevando los anillos A, B y D ulteriores sustituyentes, pero estando, sin embargo, la molécula libre de radicales sulfónicos.

5. Restos E preferentes son, por ejemplo, los restos fenilo, naftilo, tiazolilo, benzotiazolilo, tiadiazolilo, imidazolilo así como pirazolilo y los restos de fórmula acilo- $\underset{|}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ pudiendo estar los anillos de carácter aromático sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, especialmente átomos de cloro y de bromo, grupos alquilo, alcoxi, ciano, rodano, nitro, trifluormetilo, acilo, aciloxi, hidroxilo, acilamino así como mono- y dialquilamino, en caso dado ulteriores sustituidos.
- 10.

15. También los anillos A, B y D pueden llevar, entre otros, los sustituyentes mencionados. Todos los grupos alquilo y alcoxi contienen preferentemente 1, 2, 3 así como 4 átomos de carbono y pueden llevar ulteriores sustituyentes, por ejemplo, átomos de cloro y de bromo, grupos fenilo, alcoxi, ciano, acilo así como aciloxi.

20. Grupos acilo preferentes corresponden a la fórmula $\text{R}-\text{X}-$ y $\text{R}'-\text{Y}$; aquí significan: R un hidrocarburo, que puede contener heteroátomos y/o llevar los sustituyentes arriba indicados, preferentemente un grupo alquilo, en caso dado sustituido, así como un grupo fenilo, X un resto de fórmula $-\text{O}-\text{CO}-$ así como $-\text{SO}_2-$, R' un átomo de hidrógeno así como R, Y es un resto de fórmula $-\text{CO}-$, $\text{NR}''-\text{CO}-$ así como
- 25.

"-NR"-SO₂- y R" un átomo de hidrógeno así como R.

- Preferentemente los dos símbolos E significan, independientes entre si, un resto fenilo en caso dado sustituido por átomos de cloro o de bromo, grupos alquilo de bajo peso molecular, alcoxi de bajo peso molecular, fenoxi, trifluormetilo, rodano, ciano, nitro, hidroxilo, formilo, alquilcarbonilo, benzilo, alquilsulfonilo de bajo peso molecular, hidroxialquilsulfonilo, bencilsulfonilo, aminosulfonilo, alquilaminosulfonilo de bajo peso molecular, cianalquilaminosulfonilo, hidroxialquilaminosulfonilo; fenilaminosulfonilo, alquilamino de bajo peso molecular, cianetilamino, formilamino, alcancilamino de bajo peso molecular, cloroacetilamino, cloropropionilamino, alquilsulfonilamino, alcoxicarbonilo de bajo peso molecular, benciloxicarbonilo, alcoxicarbonilamino de bajo peso molecular, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo de bajo peso molecular y fenilaminocarbonilo, un resto naftalino, en caso dado sustituido por un grupo alquilsulfonilo, un resto benzotiazol, en caso dado sustituido por átomos de cloro y de bromo, grupos nitro, ciano, alquilsulfonilo, alcoxi, trifluormetilo, aminosulfonilo, alquilaminosulfonilo, hidroxialquilaminosulfonilo así como un grupo alcóxialquilaminosulfonilo, un resto tiazol, en caso dado sustituido por átomos de cloro y de bromo, grupos alquilo, alcoxi, nitro, ciano, alquilsulfonilo y trifluormetilo, un resto pirazol, en caso dado sustituido por
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

alquilo de bajo peso molecular, hidroxilo, amino, carboxilamida, bencilo y fenilo, un resto 4-aminocarbonilimidazólico, un resto 4-feniltiadiazolil-(1,3,5), un resto tiofeno, un resto quinolina, un resto hidroxiquinolina, un resto tetrazol así como un ácido anilido del ácido acetoacético.

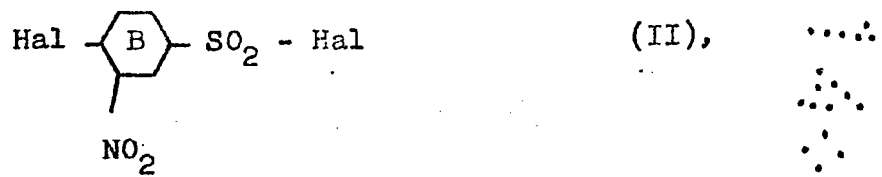
El anillo A puede llevar como sustituyentes, por ejemplo, átomos de cloro y de bromo, grupos alquilo de bajo peso molecular, alcoxi de bajo peso molecular, formilamino, alcanoilamino de bajo peso molecular, benzoilamino, alcoxicarboxilamino de bajo peso molecular, benciloxicarbonilamino y cloropropionilamino, el anillo B un ulterior grupo nitro y el anillo D átomos de cloro y de bromo, grupos de alquilo de bajo peso molecular, fenilo, alcoxi de bajo peso molecular, fenoxi, ciano, nitro, rodano, alcoxicarbonilo de bajo peso molecular, formilamino, alcanoilamino de bajo peso molecular, benzoilamino, alquilsulfonilo de bajo peso molecular, bencilsulfonilo, fenilsulfonilo, aminosulfonilo, alquilcarbonilo, benzoilo y aminocarbonilo.

En los compuestos especialmente preferentes de fórmula (I) la suma de $m+n$ es = 1.

Como restos alquilo, alquilenos y alcoxi de bajo peso molecular se denominan aquellos que de por sí contienen como mínimo 4, preferentemente 1 y 2 átomos de carbono. Por alquilamino se ha de entender monoalquilamino y dialquilamino

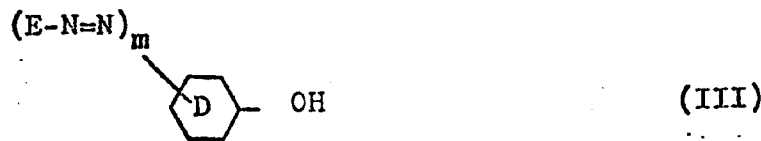
no.

La obtención de los nuevos compuestos se efectúa por condensación de un mol de un compuesto de fórmula

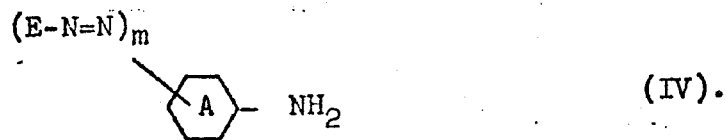


5.

en la que Hal significa un átomo de cloro así como de bromo, con un mol de un fenol de fórmula



y después con un mol de una amina de fórmula



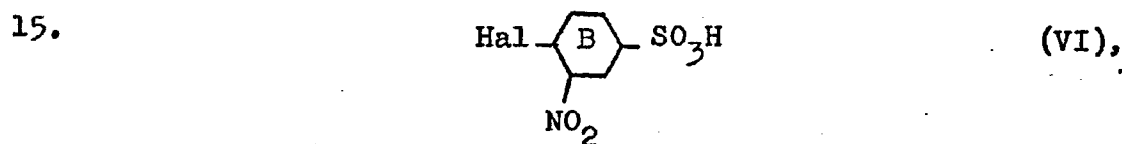
10.

La condensación se efectúa por lo general en un di solvente inerte, por ejemplo, agua, etanol, n-butanol, alcohol bencílico, glicol etilénico, glicol polietilénico, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, etc. a temperaturas

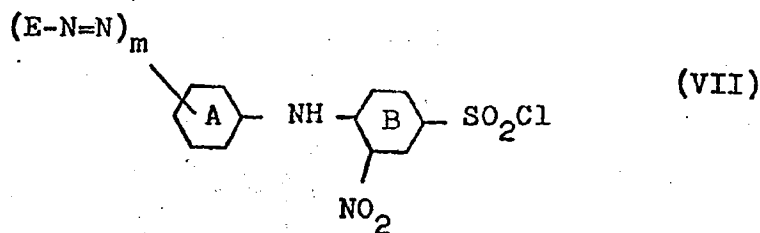
entre 25° y 200°. En la mayoría de los casos es ventajoso agregar a la mezcla de reacción un agente aceptor de ácido, por ejemplo, carbonatos, bicarbonatos y acetatos alcalinos, óxido de magnesio y de calcio.

5. Como el átomo de halógeno enlazado con el grupo SO_2 en el compuesto de fórmula (II) es más reaccionable que el átomo de halógeno enlazado al núcleo, se enlaza el fenol de fórmula (III) agregado, en primer lugar, al grupo SO_2 y la amina de fórmula (IV), después, directamente al núcleo B. Aquí es ventajoso efectuar la primera etapa de la reacción a temperaturas por debajo de los 100°C y la segunda etapa entre unos 80 y 200° C, en caso dado en un autoclave.

10. Los compuestos de fórmula (I) se pueden obtener también condensando un mol de un ácido sulfónico de fórmula



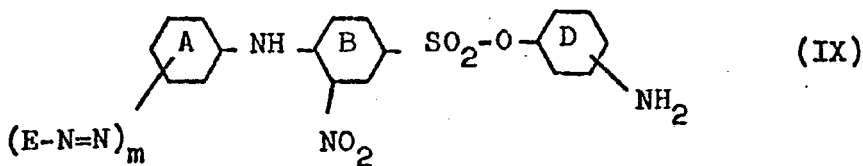
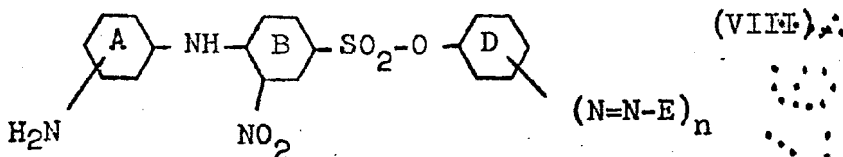
en la que Hal significa un átomo de cloro así como de bromo, con 1 mol de una amina de fórmula (IV), el compuesto obtenido se transforma en el cloruro sulfónico de fórmula



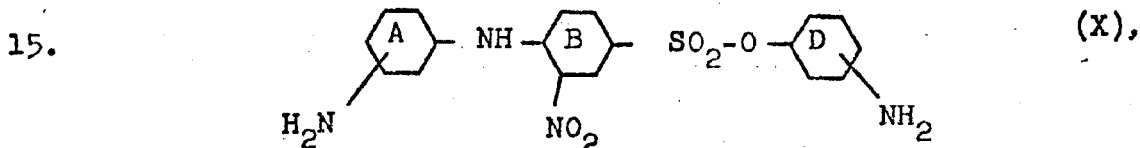
y éste se condensa con un mol de un fenol de fórmula (III).

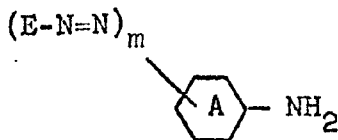
5. Aquí se realiza la condensación del compuesto de fórmula (VI) con la amina de fórmula (IV) preferentemente en los disolventes arriba mencionados, a temperaturas entre unos 80° y 200°C y la condensación del compuesto de fórmula (VII) con el fenol de fórmula (III), preferentemente en el mismo medio de reacción, a temperaturas entre 25° y 130°C.

10. Los compuestos de fórmula (I) se obtienen además si un compuesto de fórmula

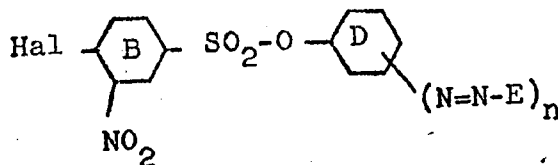


6





con 1 mol de un compuesto de fórmula



5. Es especialmente ventajoso transformar los colorantes nuevos así obtenidos, antes de su empleo, en preparados colorantes. La obtención de los preparados colorantes se efectúa en forma en general conocida, por ejemplo, por molturación en presencia de agentes de dispersión y/o de carga. Con los preparados, en caso dado secados en vacío así como por pulverización, se puede, después de agregar mas o menos agua, teñir en flota larga y corta, impregnar y estampar.

- 10.
15. Los colorantes de suspensión acuosa penetran excelentemente en material textil de sustancias orgánicas de alto peso molecular, hidrófobas, totalmente sintéticas así como semi-sintéticas. Son especialmente adecuados para teñir y estampar material textil de poliésteres aromáticos

lineales, así como de 2½-acetato de celulosa, triacetato de celulosa y poliamidas sintéticas. También las poliolefinas se pueden teñir con ellos.

5. Se tiñe, impregna y estampa según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo, el descrito en la patente francesa nº 1 445 371.

10. Los teñidos obtenidos de tonalidad amarilla son extraordinariamente sólidos, por ejemplo, excelentemente sólidos a la termofijación, al sublimado, al plisado, al gas de humos, al sobreteñido, a la limpieza en seco, al ozono, al cloro y al mojado, por ejemplo al agua, al lavado y al sudor. Son además extraordinariamente estables a los efectos de los distintos procedimientos para el planchado permanente. La causticidad y la reserva de lana, celulosa, seda y algodón son buenas. Es excelente la solidez a la luz, también en las tonalidades claras, de manera que los nuevos colorantes también son muy adecuados como componentes de mezcla para la obtención de tonalidades de moda de color pastel.

20. Especial en combinación de verde con elementos azules no muestran los colorantes ningún "catalitic fading". Los colorantes son estables a temperaturas hasta 200°C y en especial a 80° hasta 140°C resistentes al hervor, a la reducción y a la hidrólisis. Esta estabilidad no se influencia desfavorablemente ni por la proporción de flota ni por

25.

la concentración de hidrógeno en la zona de pH 5-9, ni por la presencia de aceleradores del teñido.

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

5.

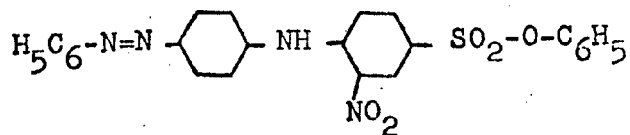
Ejemplo 1

10.

Se calienta una mezcla de 31,4 partes de 1-cloro-2-nitrobenzeno-4-sulfonato de fenilo, 19,7 partes de 4-amino-1,1'-azobenceno, 80 partes de polietilenglicol y 15 partes de acetato de sodio, anhidro, en 30 minutos a 160-170° y la mezcla se deja enfriar a unos 70°. A esta temperatura se diluye con 100 partes de etanol, a continuación se agregan muy lentamente 50 partes de agua y el colorante precipitado se separa por filtración después de 2 horas.

15.

El colorante así obtenido se lava aún con un poco de metanol frío y a continuación con agua caliente y después se seca. El colorante puro de fórmula



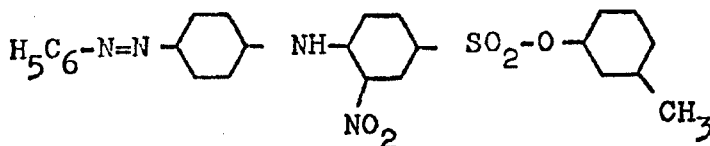
20.

tiñe las fibras sintéticas en tonalidades amarillas tirando a rojo con excelentes solidesces.

Ejemplo 2

5. Se calienta una mezcla de 32,8 partes de 1-cloro-2-nitrobenzeno-4-sulfonato de (3'-metil)-fenilo, 15 partes de acetato de sodio anhidro y 19,7 partes de 4-amino-1,1'-azobenceno durante 30 minutos a 160°, la fusión formada se agita durante 15 horas a 160-165° y después se deja enfriar. A 130° se agregan 20 partes de etilenglicol y se deja que siga enfriando. A 90° se agregan 40 partes de etanol y después de algunos minutos otras 10 partes de agua caliente. Se agita fuertemente durante 1 hora y entonces se separa por filtración el colorante precipitado, se lava con un poco de etanol frio y después con mucha agua caliente y finalmente se seca. El colorante así obtenido de fórmula

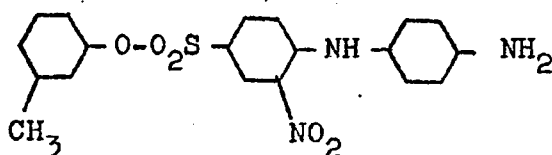
15.



tiñe las fibras sintéticas en tonalidades amarillas tirando a rojo con excelentes propiedades de solidez.

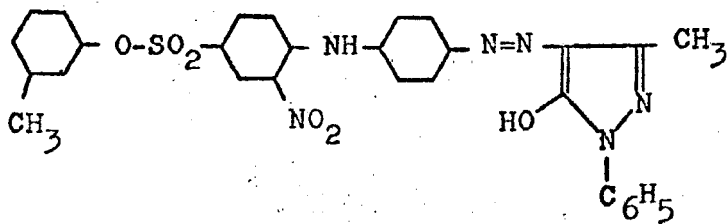
Ejemplo 3

39,9 partes del compuesto de fórmula



5. y 6 partes de hidróxido sódico se disuelven en 600 partes de agua. Esta solución se mezcla con una solución de 7 partes de nitrito de sodio en 20 partes de agua. La solución obtenida se gotea a una mezcla de 50 partes de agua, 100 partes de hielo y 35 partes de ácido clorhídrico al 35 %. Se agita aún durante 3 horas a 0-5° y después se destruye el nitrito de sodio en exceso con 0,5 partes de ácido aminosulfónico.

10. La solución de sal diazónica obtenida se gotea a 0-5° lentamente a una solución de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 6 partes de hidróxido sódico y 8 partes de carbonato de sodio en 100 partes de agua y 50 partes de hielo. La mezcla de copulación se agita durante 3 a 4 horas a 0-5° y el colorante formado se separa por filtración. El colorante así obtenido se lava con agua y se seca. El colorante puro de fórmula

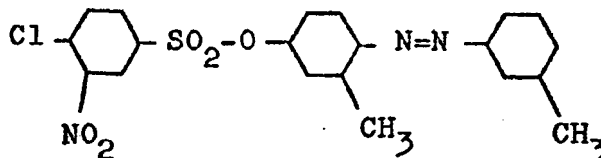


tiñe las fibras sintéticas en tonalidades amarillas con excelentes solideces.

Ejemplo 4

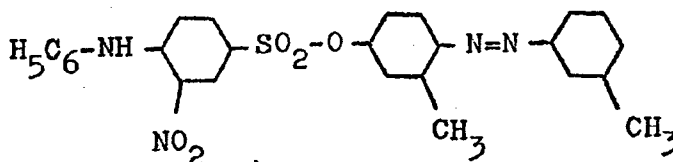
Se calienta una mezcla de 44,5 partes del compuesto de fórmula

5.



9,3 partes de anilina, 200 partes de etilenglicol y 10 partes de acetato de sodio, anhidro, en 40 minutos a 145°, se agita durante 2 horas a 145-150° y después se deja enfriar la mezcla de reacción a 20-30°. Los cristales de colorante precipitados se separan por filtración, primero se lavan con un poco de etanol y después con mucha agua caliente y a continuación se secan. El colorante así obtenido de fórmula

10.



15.

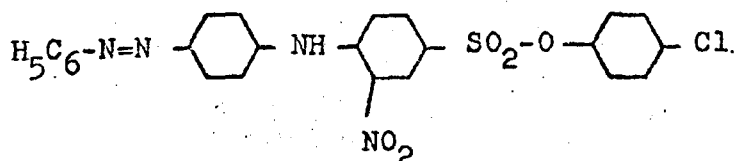
tiñe las fibras sintéticas en tonalidades amarillas con excelentes solideces.

Ejemplo 5

5. 256 partes de cloruro de ácido 1-cloro-2-nitrobence
no-4-sulfónico se vierten a 40-50° bajo fuerte agitación
en pequeñas porciones a una solución de 129 partes de 4-clo
ro-1-hidroxibenceno y 44 partes de hidróxido sódico en
500 partes de agua.

10. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas a
50-55° y después se enfría a 20°. El producto de reacción
precipitado se separa por filtración, se lava con agua
fria y después se recristaliza en etanol.

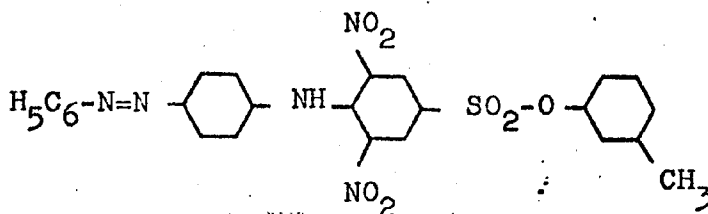
15. 34.8 partes del compuesto obtenido se calientan jun
to con 19,7 partes de 4-amino-1,1'-azobenceno y 15 partes
de acetato de sodio, anhidro, en 15 minutos a 160°. La fu
sión formada se agita a 160-165° y entonces se deja enfriar.
A 130° se agregan 25 partes de etilenglicol y se deja que
se enfriando. A 85° se agregan 50 partes de etanol y des
pués de algunos minutos, además, 15 partes de agua calien
te. Se agita fuértemente durante 1 hora, se separa por fil
tración el colorante precipitado, se lava con un poco de
20. etanol frio y después con mucha agua caliente y finalmente
se seca. El colorante asi obtenido corresponde a la fórmu
la



y tiñe las fibras sintéticas en tonalidades amarillas tirando a rojo con excelentes solideces.

Ejemplo 6

5. Se calienta una mezcla de 37,3 partes de 1-cloro-2,6-dinitrobenceno-4-sulfonato de (3'-metil)-fenilo, 19,7... partes de 4-amino-1,1'-azobenceno, 15 partes de acetato de sodio anhidro y 200 partes de etilenglicol a 140°, se agita durante 3-4 horas a 140-150° y se deja enfriar entonces a 20-30°. Los cristales de colorante precipitados se separan por filtración, primero se lavan con un poco de etanol
10. frío y después con mucha agua caliente y finalmente se seca. El colorante así obtenido de fórmula

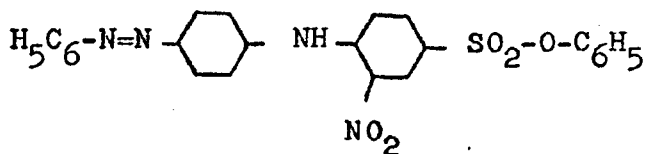


15. tiñe las fibras sintéticas en tonalidades amarillas tirando a rojo con excelentes solideces.

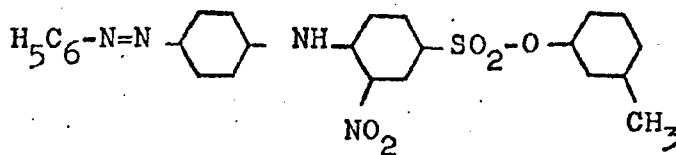
Ejemplo 7

20. Se calienta una mezcla de 31,4 partes de 1-cloro-2-nitrobenceno-4-sulfonato de fenilo, 32,8 partes de 1-cloro-2-nitrobenceno-4-sulfonato de (3'-metil)-fenilo, 39,4 partes de 4-amino-1,1'-azobenceno y 30 partes de acetato de

5. sodio anhidro en 30 minutos a 150°, la fusión formada se agita durante 8 - 12 horas a esta temperatura y después se deja enfriar. A 130° se agregan 140 partes de etilenglicol y se deja seguir enfriando. A 80° se agregan primeramente 80 partes de etanol y después de 30 minutos aún 40 partes de agua caliente. Se agita fuertemente durante una hora a 80° y el producto precipitado se separa entonces por filtración. El residuo de filtración se lava primero con un poco de etanol frío, después con mucha agua caliente y finalmente se seca. La mezcla de colorantes así obtenida de los compuestos de fórmulas
- 10.



y



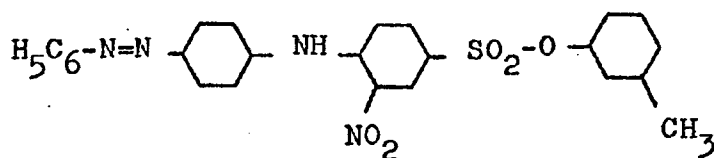
15. tiñe las fibras de poliéster en tonalidades amarillas tirando a rojo con excelentes solidez.

Ejemplo 8

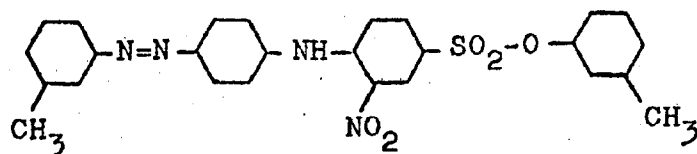
Se calienta una mezcla de 65,5 partes de 1-cloro-2-

5. -nitrobenceno-4-sulfonato de (3'-metil)-fenilo, 19,7 partes de 4-amino-1,1'-azobenceno, 21,2 partes de 4-amino-3'-metil-1,1'-azobenceno y 30 partes de acetato de sodio, anhidro, en 30 minutos a 170-180°, la fusión formada se agita durante 12 horas a esta temperatura y entonces se deja enfriar. A 130° se agregan 40 partes de etilenglicol y se deja seguir enfriando. A 80° se agregan priméramente 100 partes de etanol y después de 30 minutos 50 partes de agua caliente. Se agita duértemente durante 1 hora a 80° y entonces se separa por filtración la mezcla de colorantes precipitada. La torta de filtración se lava priméramente con un poco de etanol frío, después con mucha agua caliente y finalmente se seca. La mezcla de colorantes asi obtenida de los compuestos de fórmulas
- 10.

15.



y

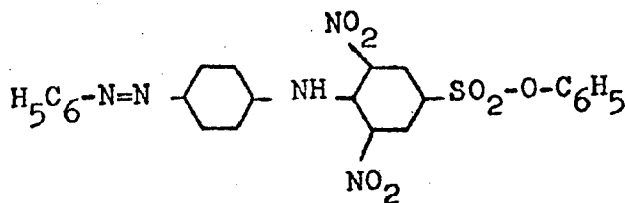


tiñe las fibras sintéticas en tonalidades amarillas tirando a rojo con excelentes solideces.

Ejemplo 9

5. Se calienta una mezcla de 35,9 partes de 1-cloro-2,6-dinitrobenzeno-4-sulfonato de fenilo, 19,7 partes de 4-amino-1,1'-azobenceno, 15 partes de acetato de sodio, anhidro y 200 partes de etilenglicol a 140°, se agita durante 3-4 horas a 140-150° y después se deja enfriar a 20-30°. Los cristales de colorante precipitados se separan por filtración, priméramente se lavan con un poco de etanol frío y después con agua caliente y finalmente se secan. El colorante así obtenido de fórmula

10.



15. tiñe las fibras sintéticas en tonalidades amarillas tirando a rojo con excelentes solideces.

Instrucciones de teñido 1

20. 7 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se molturan en un molino de bolas durante 48 horas a un polvo fino con 4 partes de dinaftilmetanodisulfonato sódico, 4 partes de cetilsulfato sódico y 5 partes de sulfato sódico. 2 partes del preparado de teñido así obtenido se

- dispersan en 3000 partes de agua, que contiene 3 partes de una solución al 30 % de aceite de ricino áltamente sulfonado y 20 partes de una emulsión de un benceno clorado. A 20-25° se introducen 100 partes de tejido de fibra de poliéster, el baño se calienta en unos 30 minutos a 95-100° y se tiñe durante 1 hora a 95-100°. El material teñido se extrae del baño, se enjuaga, se saponifica durante 15 minutos a 70° con una solución al 0,1 % de alquilfenilpoliglicoléter, nuévemente se enjuaga y se seca. Se obtiene un teñido amarillo tirando a rojo con excelentes solideces.
- 5.
- 10.

Instrucciones de teñido 2

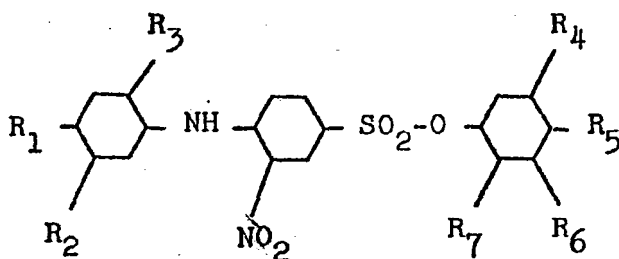
- 30 partes del colorante obtenido según el ejemplo 2 se molturan en un molino de bolas durante 48 horas a un polvo fino con 40 partes de dinaftilmetanodisulfonato sódico, 50 partes de cetilsulfato sódico, y 50 partes de sulfato sódico, anhidro. A 4 partes del preparado de teñido obtenido en 1000 partes de agua caliente a 40-50° se agregan 100 partes de material de fibra de poliéster limpiado y se calienta léntamente. Se tiñe durante aproximadamente 60 minutos bajo presión a 130° y después de enjuagar, saponificar, enjuagar y secar se obtiene un teñido amarillo tirando a rojo con excelentes solideces.
- 15.
- 20.

Instrucciones de teñido 3

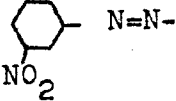

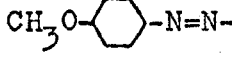
Una suspensión acuosa, fínamente dispersa de 30 par

- tes de la mezcla de colorantes obtenida según el ejemplo 7, 70 partes de dinaftilmetanodisulfonato sódico y 3 partes de alginato de sodio se ajusta con agua a 1000 partes y se mezcla bien. Un tejido de poliéster se foularda a 20° con la flota de impregnación obtenida, se seca con aire de 60-100° y a continuación se trata con aire caliente, seco, de 230° durante 60 segundos. Seguidamente se enjuaga el tejido, se saponifica, se vuelve a enjuagar y se seca. Se obtiene un teñido homogéneo, amarillo tirando a rojo con buenas solidez.
- 5.
- 10.

Los colorantes contenidos en la tabla siguiente corresponden a la fórmula



T A B L A

Ejem- plo Nº.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
10	H ₅ C ₆ -N=N-	H	H	H
11	"	H	H	H
12	"	H	H	H
13	"	H	H	-CH ₃
14	"	H	H	H
15	"	H	H	H
16	"	H	H	H
17	"	H	H	H
18	"	H	H	H
19	"	H	H	H
20	"	H	H	-CH ₃
21	H ₅ C ₆ -N=N-	H	H	H
22	"	H	H	H
23	 N=N-	H	H	-CH ₃
24	 N=N-	H	H	"
25	 N=N-	H	H	"

5.

10.

15.

Ejemplo №	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad so- bre poliéster
10	-CH ₃	H	H	Amarillo ti- rando a rojo
11	H	H	-CH ₃	"
12	-Cl	-CH ₃	H	"
13	-Cl	-CH ₃	H	"
14	H	H	-Cl	"
15	-Cl	H	-Cl	"
16	-COOCH ₃	H	H	"
17	-COOC ₃ H ₇	H	H	"
18	Cl	H	-NHCOCH ₃	"
19	-CH ₃	H	do.	"
20	-Cl	H	H	"
21	H	H	-NHCOCH ₃	"
22	-COOCH ₂ CH ₃	H	H	"
23	H	H	H	"
24	H	H	H	"
25	H	H	H	"

5.

10.

15.



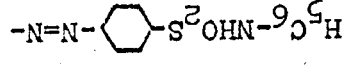
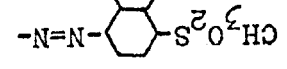
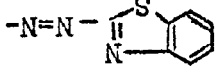
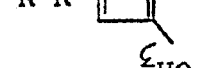

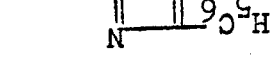
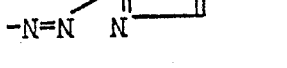
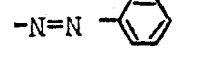
Ejem- plo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
26		-CH ₃	H	
27		H	-OCH ₃	
28		H	H	
29		H	H	
30		-CH ₃	-CH ₃	
31		H	H	"
32		H	H	"
33		H	H	"
34		H	H	"
35		H	H	-CH ₃
36		H	H	"

5.

10.

Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad so- bre poliéster
26	H	H	H	Amarillo ti- rando a rojo
27	H	H	H	"
28	H	H	H	"
5. 29	H	H	H	"
30	H	H	H	"
31	H	H	H	"
32	H	H	H	"
33	H	H	H	"
10. 34	H	H	H	"
35	H	H	H	"
36	H	H	H	"



Exam- Plo No	R ₁	R ₂	R ₃ R ₄
37		H	H ⁵ C ⁶ -NHO ² S ²
38		-CH ₃ ³	CH ₃ ² O ² S ²
39		H	H
40		H	H
41		-CH ₃ ³	H
42		"	H
43		"	H
44		"	H

5.

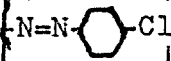
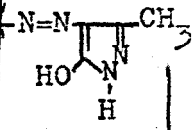
Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad so- bre poliéster
37	H	H	H	Amarillo ti- rando a rojo
38	H	H	H	"
39	H	H	H	"
5. 40	H	H	H	"
41	H	H	H	"
42	H	H	H	"
43	H	H	H	"
44	H	H	H	"

.....
A
S
E
S
E

Ejemplo Nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
45	<chem>CC(=O)Nc1ccc(cc1)/N=N/</chem>	H	H	-CH ₃
46	<chem>Cc1ccc(cc1)/N=N/</chem>	Cl	H	-CH ₃
47	<chem>C1=NC(=N)N=C1/N=N/</chem>	H	H	H
48	<chem>C(F)(F)Fc1ccc(cc1)/N=N/</chem>	-Br	H	H
49	H	H	H	H
50	Cl	H	H	H
51	Br	H	H	H
52	-CH ₃	H	H	H
53	-OCH ₃	H	H	H
54	-OCH ₂ CH ₃	H	H	H

5.

10.

Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
45	H	H	H	Amarillo tirando a rojo
46	H	H	H	"
47	H	H	H	"
5. 48	H	H	H	Amarillo
49		H	H	"
50		H	H	"
51	-N=N-C ₆ H ₅	H	H	Amarillo tirando a rojo
52	-N=N-C ₆ H ₅	H	H	"
10. 53	"	H	H	"
54	"	H	H	Amarillo

Exmple No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
55	H	H	H	H
56	H	H	H	-Cl
57				HO-N=N-
58				HO-N=N-CH ₃
59				
60				
61				
62				
63				
64				"

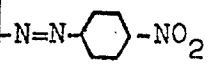
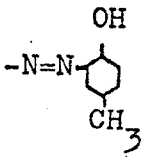
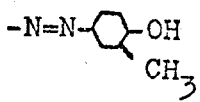
10.

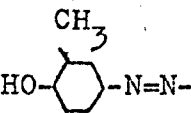
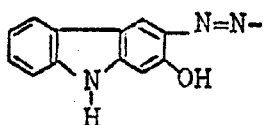
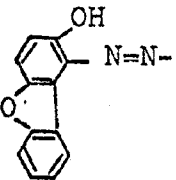
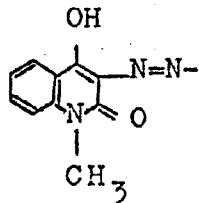
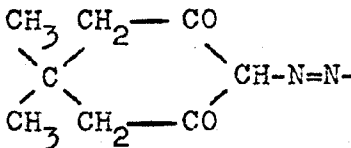
5.

Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad so bre poliéster
55	-N=N-C ₆ H ₅	H	H	Amarillo
56	"	H	H	"
57	H	H	H	Amarillo ti- rando a rojo
58	H	H	H	"
59	H	H	H	"
60	H	H	H	Amarillo ti- rando a rojo
61	H	H	H	Naranja
62	H	H	H	Amarillo ti- rando a rojo
63	-N=N-C ₆ H ₅	H	H	"
64	H	H	H	"

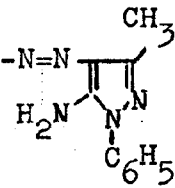
5.

10.

Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad so- bre poliéster
65	H	H	-OCH ₃	Amarillo tiran- do a rojo
66	H	H	H	Amarillo
67	H	H	H	Amarillo tiran- do a rojo
5. 68	-NO ₂	H	H	"
69	H	H	-NO ₂	"
70	H	H	H	"
71		H	H	"
10. 72	H	H	H	Naranja
73		H	H	Amarillo
74		H	H	"

Ejem- plo No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
75	H	H	H	H
76		H	H	H
77		H	H	-CH ₃
78		H	H	"
79		Cl	H	-CH ₃
80		H	H	"

5.

Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad so- bre poliéster
75	H		H	Amarillo
76	H	H	H	"
77	H	H	H	Marrón
78	H	H	H	Amarillo
79	H	H	H	"
80	H	H	H	"

5.

Ejem- plo No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
81	<chem>CN1CCN(C1)OCC</chem>	H	H	-CH ₃
82	<chem>CN1CCN(C1)OC</chem>	H	H	H
83	<chem>CN1CCN(C1)C=O</chem>	H	H	H
84	<chem>CN1CCN(C1)C(=O)C</chem>	H	H	H
85	<chem>CN1CCN(C1)COC</chem>	H	H	H
86	H	H	H	H
87	<chem>CN1CCN(C1)OCC(C)C</chem>	H	H	-CH ₃
88	<chem>CN1CCN(C1)OCC(O)C</chem>	H	H	H
89	<chem>CN1CCN(C1)OCC(O)C(O)C</chem>	H	H	H
90	<chem>CN1CCN(C1)OCC(C)C(C)C</chem>	H	H	H

10.

5.

Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
81	H	H	H	Amarillo tirando a rojo
82	H	H	H	"
83	H	H	H	"
5. 84	H	H	H	"
85	H	H	H	"
86	<chem>-N=N-C6H4-SO2CH2CH2OH</chem>	H	H	Amarillo
87	H	H	H	Amarillo tirando a rojo
88	H	H	H	"
10. 89	H	H	H	"
90	H	H	H	"

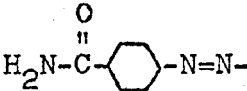
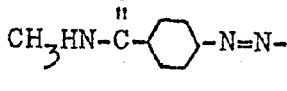
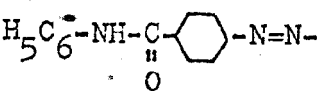
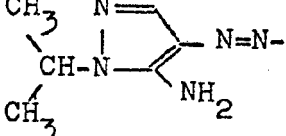
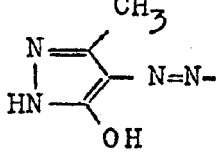
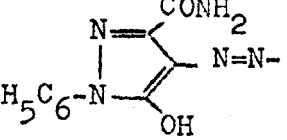
Ejem plo No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
91	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}=\text{N}-$	H	H	$-\text{CH}_3$
92	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}=\text{N}-$	Cl	H	"
93	H	H	H	"
94	$\text{CH}_3\text{COHN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}=\text{N}-$	H	H	$-\text{CH}_3$
95	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COHN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}=\text{N}-$	H	H	"
96	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}=\text{N}-$	H	H	"
97	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{S HN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}=\text{N}-$	H	H	"
98	H	H	H	"
99	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{N}=\text{N}-$	H	H	"
100	H	H	H	"
101	H	H	H	"
102	H	H	H	"

5.

10.

Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
91	H	H	H	Naranja
92	H	H	H	"
93	<chem>-N=N-C6H4-NHCHO</chem>	H	H	Amarillo
5. 94	H	H	H	Amarillo tiran do a rojo
95	H	H	H	"
96	H	H	H	"
97	H	H	H	"
98	<chem>-N=N-C6H4-COOCH2CH3</chem>	H	H	Amarillo
10. 99	H	H	H	Amarillo tiran do a rojo
100	<chem>-N=N-C6H4-C(=O)-O-CH2-CH3</chem>	H	H	Amarillo
101	<chem>-N=N-C6H4-NH-C(=O)-O-CH3</chem>	H	H	"
102	<chem>-N=N-C6H4-NH-C(=O)-O-CH2CH3</chem>	H	H	"

5.

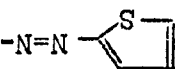
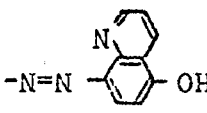
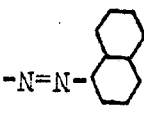
Ejem- plo. No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
103		H	H	-CH ₃
104		H	H	-CH ₃
105	H	H	H	"
106	H	H	H	H
107		H	H	-CH ₃
108		H	H	-CH ₃
109		H	H	"
110		H	H	-CH ₃

Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
103	H	H	H	Amarillo tiran do a rojo
104	H	H	H	"
105	<chem>-N=N-C1=CC=CC=C1-C(=O)NCC</chem>	H	H	Amarillo
106	<chem>-N=N-C1=CC=CC=C1-C(=O)N(CC)CC</chem>	H	H	"
107	H	H	H	Amarillo tiran do a rojo
108	H	H	H	Amarillo
109	H	H	H	"
110	H	H	H	"

5.

10.

Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
1111	H	H	H	Amarillo
112	H	H	H	Amarillo tirando a rojo
113	H	H	H	"
5. 114	H	H	H	"
115	H	H	H	"
116	H	H	H	"
117	H	H	H	"
118	H	H	H	"
119	H	H	H	"
10. 120.	$-N=N-C_6H_5$	H	H	Amarillo
121	"	H	H	"

Ejem- plo No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
111		H	H	-CH ₃
112		H	H	-
113	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-N=N-}$	-OCH_3	H	-
114	"	-H	-OCH_3	-
115	"	-CH_3	"	-
116	"	-NHCOCH_3	H	-
117	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-N=N-}$	H	$\text{-C}_2\text{H}_5$	-CH_3
118		H	H	-
119	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-N=N-}$	Br	H	-
120	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$	H	H	-
121	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COHN-}$	H	H	-

10.

5.

Exam- plo No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
122	H ₅ C ₆ -COHN-	H	H	-OH ₃
123	H ₅ C ₆ -N=N-	-NHCOCH ₃	H	"
124	CH ₃ CH ₂ COHN-	H	H	-OH ₃
125	H ₅ C ₆ -CH ₂ COHN-	H	H	"
126	Cl	H	H	-OH ₃
127	Br	H	H	"
128	N ₂	H	H	"
129	N≡C	H	H	"
130	CH ₃	H	H	-CH ₃

10.

5.



Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
122	$\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	Amarillo
123	H	H	H	Amarillo tiran- do a rojo
124	$\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	Amarillo
125	"	H	H	"
126	H	H	H	Amarillo tirando a rojo
127	H	H	H	"
128	H	H	H	"
129	H	H	H	"
130	H	H	H	"

5.

10.

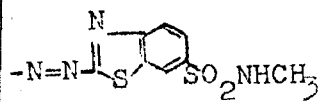
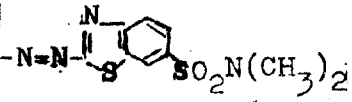
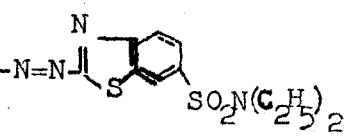


5.

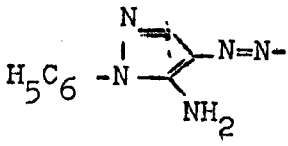
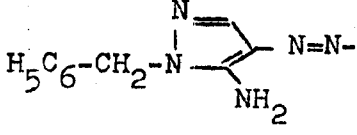
10.

Ejemplo No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
131		H		-CH ₃
132		H		"
133		H		"
134	H	H		H
135	H	H	H	H
136	H	H	H	H
137		H	H	-CH ₃
138		H	H	"
139		H	H	"



Ejemplo No	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
131	H	H	H	Amarillo tiran- do a rojo.
132	H	H	H	"
133	H	H	H	"
5. 134		H	H	"
135		H	H	"
136		H	H	"
137	H	H	H	"
138	H	H	H	"
10. 139	H	H	H	"



Ejemplo No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
140		H	H	-CH ₃
141		H	H	"
142	Cl-CH ₂ CH ₂ COHN-	H	H	-CH ₃
143	H ₅ C ₆ - N=N-	H	H	H
144	"	H	H	-C ₂ H ₅
145	"	H	H	H
146	"	H	H	H
147	"	H	H	H
148	"	H	H	H
149	"	H	H	-OCOCH ₃
150	"	H	H	H
151	"	H	H	-CH ₃
152	"	H	H	"
153	"	H	H	"
154	"	H	H	H

5.

10.

15.



Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
140	H	H	H	Amarillo
141	H	H	H	"
142	H	H	H	"
5. 143	H	H	-C ₆ H ₅	Amarillo tiran- do a rojo
144	H	H	H	"
145	-OC ₂ H ₅	H	H	"
146	-COCH ₃	H	H	"
147	-CO-C ₆ H ₅	H	H	"
10. 148	-O-CH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	"
149	H	H	H	"
150	-CH ₃	H	-CH ₃	"
151	H	H	"	"
152	H	-CH ₃	H	"
15. 153	-CH ₃	H	H	"
154	Cl	H	Cl	"



Ejemplo No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
155	H ₅ C ₆ - N=N-	H	H	
156	"	H	H	H
157	"	H	H	H
158	"	H	H	H
159	H ₅ C ₆ - N=N-	H	H	
160	"	H	H	
161	"	H	H	H
162		H	H	-CH ₃
163		H	H	"
164		H	H	-CH ₃
165		H	H	-CH ₃

5.

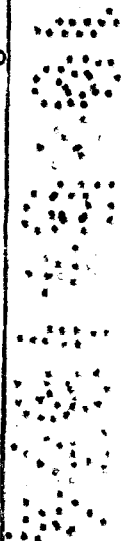
10.

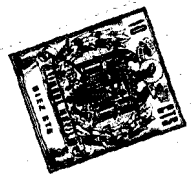


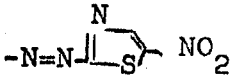
5.

10.

Ejemplo №	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
155	-CN	H	H	Amarillo tirando a rojo
156	-Br	H	H	"
157	-C ₆ H ₅	H	H	"
158	-NHCOOCH ₃	H	H	"
159	-NHCO ₂ CH ₃	H	H	"
160	H	H	H	"
161	-NHCOCH ₂ CH ₃	H	H	"
162	H	H	H	"
163	H	H	H	Naranja
164	H	H	H	Amarillo tirando a rojo
165	H	H	H	"





Ejemplo Nº	R ₅	R ₆	R ₇	Tonalidad sobre poliéster
166	H	H	H	Amarillo tirando a rojo
167	H	H	H	"
168		H	H	Naranja
169	H	H	H	Amarillo tirando a rojo
170	H	H	H	"
171	H	H	H	"
172	H	H	H	"
173	-NHCO-C ₆ H ₅	H	H	"
174	-CN	H	H	"
175	H	H	H	"
176	H	H	H	"
177	-SCN	H	H	"
178	H	H	H	"
179	-SO ₂ -C ₆ H ₅	H	H	"
180	-SO ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	"

5.

10.

15.

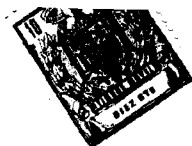


5.

10.

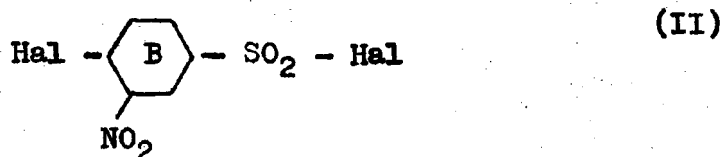
15.

Ejem- plo No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
166		H		
167		H		"
168	H	H		"
169		H		"
170		H		H
171		H	H	-CH ₃
172		H	H	"
173	H ₅ C ₆ - N=N-	H	H	H
174	"	H	H	H
175	"	H	H	-CN
176	"	H	H	-CONH ₂
177	"	H	H	H
178	"	H	H	-SO ₂ CH ₃
179	"	H	H	H
180	"	H	H	H



resto acilacético, en caso dado sustituido, m se elige entre 0 y 1 y n entre 0 y 1 siendo la suma de m+n al menos igual a 1 y pudiendo los anillos A, B y D llevar ulteriores sustituyentes, diferentes de radicales sulfónicos, caracterizadas porque 1 mol de un compuesto de fórmula

5.



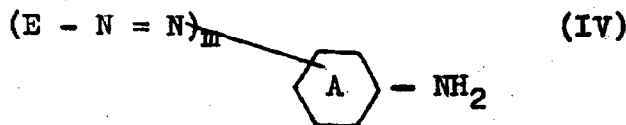
10.

en la que Hal significa un átomo de cloro así como de bromo, se condensa con 1 mol de un fenol de fórmula



15.

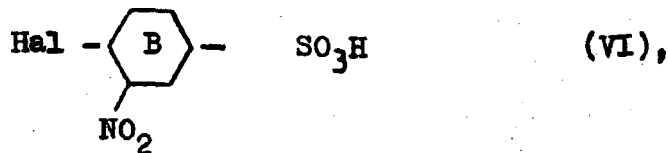
y después con 1 mol de una amina de fórmula



20.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque 1 mol de un ácido sulfónico de fórmula

25.





se diazota así como se tetrazota y el compuesto formado se copula con un compuesto de fórmula

E - H

(XI)

5.

4.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 370.995, presentada el 29 de agosto de 1969, por : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COM PUESTOS AZOICOS, tal y como queda sustancialmente descri to en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de cincuenta y siete ~~seis~~ pejas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 MAYO 1974

SANDOZ, A.G.

J. GOMEZ ASEDO Y MAÑET

por el Firmante L. Gasta Fernández