

389 639

389 639

PATENTE DE INVENCION

Ref. 2883

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 09</u>
SUBCLASE <u>B</u>



Memoria Descriptiva

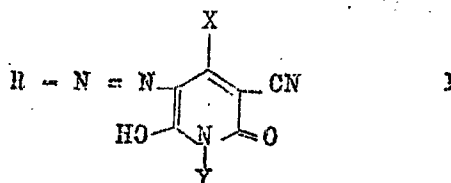
sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS
INSOLUBLES EN AGUA.

Solicitante:

CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6000 Frankfurt (Main)-
Fechenheim, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un
procedimiento para la obtención de valiosos coloran-
tes azóicos, insolubles en agua, de fórmula general:



389 639 27 MA



- 2 -

5. en la que R significa un resto aromático o heterocíclico, libre de grupos ácidos que los hacen solubles en agua; X significa hidrógeno, un grupo alquilo, en caso dado ramificado y/o sustituido, un grupo cicloalquilo, aralquilo, arilo o hetarilo en caso dado sustituido; Y significa hidrógeno, un grupo alquilo o alqueno, en caso dado ramificado y/o sustituido, un grupo cicloalquilo, aralquilo, arilo o hetarilo, en caso dado sustituido, además, también un resto de fórmula

10.
$$-N \begin{matrix} \swarrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix} \text{ ó } -alk-N \begin{matrix} \swarrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$$
, donde R_1 y R_2 significan hidrógeno, un grupo alquilo, en caso dado ramificado, un grupo cicloalquilo, aralquilo o arilo, en caso dado sustituido, pudiendo los restos alquilo R_1 y R_2 estar también enlazados directamente o a través de un heteroátomo y alk significa un resto alquileno.

15.

20. En los restos X e Y los grupos alquilo, o bien alqueno, poseen preferentemente una longitud de cadena de 1 - 6 átomos de carbono y pueden estar sustituidos, por ejemplo, por un grupo ciano, hidroxilo, alcoxi o ariloxi; además, también por un grupo mono- o dialquilemino con una longitud de cadena de los grupos alquilo de 1 - 4 átomos de carbono, preferentemente, pudiendo los grupos alquilo estar también enlazados directamente o a través de un heteroátomo.

25. Como sustituyentes de los grupos cicloalquilo, aralquilo, arilo o hetarilo de los restos X e Y

389 639

27 MAY

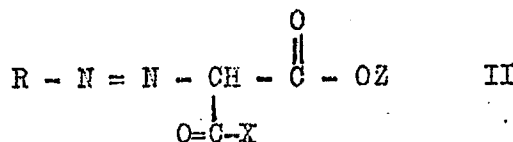


- 3 -

entran en consideración, por ejemplo, uno o varios átomos de halógeno, especialmente átomos de cloro, grupos alquilo o alcoxi.

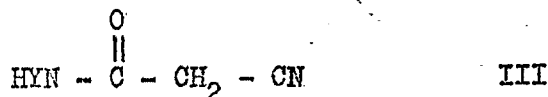
5.

El procedimiento de la presente invención para la obtención de colorantes azoicos de fórmula general I se caracterize porque un compuesto de fórmula general



10.

se condense con un compuesto de fórmula general



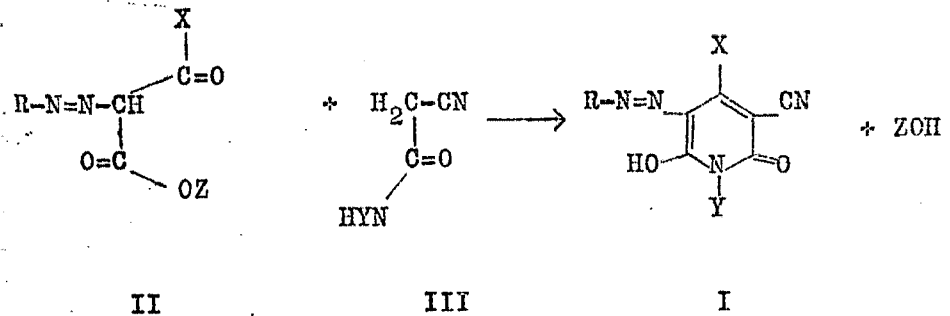
teniendo R, X e Y en las fórmulas II y III, los significados más arriba indicados, y significando Z un grupo alquilo, preferentemente con 1 - 2 átomos de carbono.

15.

La condensación se desarrolle bajo separación de un alcohol ZOH según el esquema siguiente.



- 4 -



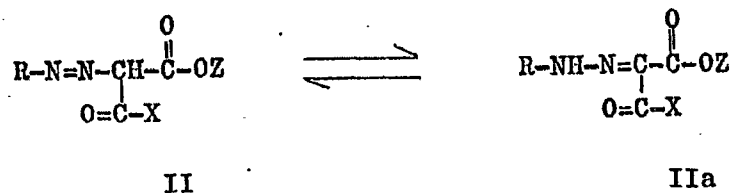
5.

y se realiza en un disolvente, o bien diluyente, orgánico, en presencia de un agente de condensación alcalino, convenientemente a temperaturas de 0 a 25°C. Como disolvente, o bien diluyente, se emplea preferentemente un alcohol inferior, por ejemplo, etanol. Como agentes de condensación alcalinos son de mencionar por ejemplo, los alcoholatos sódicos y potásicos, especialmente el etilato de sodio y potasio y el carbonato de sodio y potasio. Preferentemente, la condensación se efectúa a una temperatura de 0 a 5°C.

10.

Los compuestos de fórmula general II representan compuestos azoicos de ésteres de ácidos β -cetonicos y se pueden presentar también en forma tautómera como monohidrazonas IIa de ésteres de ácidos α, β -dicetonicos.

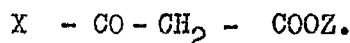
15.



La cuestión de que en cual de las formas tautómeras se presentan realmente estos compuestos no



5. tiene importancia alguna en su empleo como producto de partida para la reacción según la presente invención. Dentro del alcance de la presente invención deberán entenderse, en la memoria y en las reivindicaciones, bajo los compuestos de fórmula general II, también las formas tautómeras. También los colorantes de fórmula general I pueden mostrar tautomería. Los compuestos II o bien III se obtienen en forma conocida a partir de una amina R-NH₂ aromática o heterocíclica por diazotación y copulación con un éster de ácido β-cetónico de fórmula general
- 10.



15. Como resto R del componente diazoico entre preferentemente en consideración un resto fenilo o naftilo que también, por ejemplo, puede estar sustituido por uno o varios átomos de cloro o de bromo, grupos trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo, hidroxilo, alcoxi, ariloxi-carbonilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, aciloxi, ariloxi-loxi, acilo, arilo, acilamino, fenilamino, aminocarbonilo, arilo, sulfonato, sulfonamida, sulfamidato, ariloxycarbonilamino o fenilazo, pudiendo estos grupos, con excepción de los átomos de cloro y de bromo y los grupos trifluorometilo, nitro, ciano e hidroxilo, contener ul-
- 20.

389639

27 MAR.



teriores sustituyentes.

Componentes diazoicos son, por ejemplo:

- 2-, 3- o bién 4-amino-tolueno
- 3-amino-trifluormetil-benceno
- 5. 3-o bién 4-amino-1,2-dimetilbenceno
- 2-,4- o bién 5-amino-1,3-dimetilbenceno
- 4-amino-1,3,5-trimetilbenceno
- 2-, 3- o bién 4-amino-ènisol
- 2-,3- o bién 4-amino-fenetol.
- 10. 2-amino-1,4-dimetoxibenceno
- 2-amino-1,4-dietoxibenceno
- 2-, 3- o bién 4-cloroènilina
- 2-, 3- o bién 4-bromoènilina
- 2,3-,2,4-,2,5- o bién 3,4-dicloroènilina
- 15. 2,5-dibromoènilina
- 2,4,5-, 2,4,6-, 3,4,5- o bién 3,4,6-tricloroènilina
- 3-,4-,5- o bién 6-cloro-2-amino-tolueno
- 4-cloro-3-amino-tolueno
- 2-cloro-4-amino-tolueno
- 20. 5-cloro-2-amino-trifluormetil-benceno
- 4,5- o bién 4,6-dicloro -2-amino-tolueno
- 2,5- o bién 4,6-dicloro-3-amino-tolueno
- 2,5- o bién 3,5-dicloro-4-amino-tolueno
- 4,5,6-tricloro-2-amino-tolueno
- 25. 4-cloro-2-amino-1,3-dimetil-benceno

389639

27 MAR. 1971



- 7 -

- 6-cloro-3-amino-anisol
2-cloro-4-amino-anisol
3-cloro-4-amino-anisol
2-,3- o bién 4-nitranilina
5. 3-nitro-4-amino-tolueno
5-nitro-4-amino-1,3-dimetilbenceno
6-nitro-3-amino-anisol
3-nitro-4-amino-anisol
5-nitro-2-amino-fenetol
10. 2-nitro-4-amino-fenetol
3-nitro-4-amino-fenetol
5-nitro-2-amino-1,4-dimetoxi-benceno
5-nitro-2-amino-1,4-dietoxi-benceno
2-cloro-4-nitroanilina
15. 2-bromo-4-nitroanilina
4-cloro-2-nitroanilina
4-bromo-2-nitroanilina
2,6-dicloro-4-nitroanilina
2-cloro-6-bromo-4-nitroanilina
20. 2,6-dibromo-4-nitroanilina
2,4-dinitroanilina
6-cloro-2,4-dinitroanilina
6-bromo-2,4-dinitroanilina
2,4,6-trinitroanilina
25. 2-,3- o bién 4-amino-benzonitrilo

389 639

27 MAR 1971



- 8 -

- 1-amino-2-ciano-5-cloro-benceno
2-ciano-4-nitroenilina
4-ciano-3-nitroenilina
1-amino-2,4-dicianobenceno
5. 1-amino-2,6-diciano-4-nitrobenceno
1-amino-2-cloro-4-metilsulfonil-benceno
2-metilsulfonil-4-nitroenilina
4-metilsulfonil-2-nitroenilina
2-,3- o bién 4-amino-benzaldehido
10. 2-,3- o bién 4-amino-acetofenona
2-amino-5-nitro-acetofenona
2,3- o bién 4-amino-benzofenona
2-, 3- o bién 4-amino-4'-metil-benzofenona
2-,3- o bién 4-amino-4'-metoxi-benzofenona
15. 4-amino-5-nitro-benzofenona
2-,3- o bién 4-amino-benzoato de fenilo
2-,3- o bién 4-amino-benzoamida
2-,3- o bién 4-amino-benzo-monometilamida
2-,3- o bién 4-amino-benzo-dimetilamida
20. 2-,3- o bién 4-amino-benzo-etilenimida
2,3- o bién 4-amino-benzo-iso-propilamida
2-,3- o bién 4-amino-benzo-dietilamida
2-,3- o bién 4-amino-benzo-di-n-butilamida
2-,3- o bién 4-amino-benzo-morfolida
25. 2-,3- o bién 4-amino-benzo-anilida
2-,3- o bién 4-amino-benzo-N-metilanilida

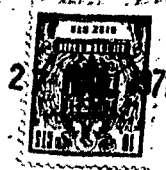
389 639



- 9 -

- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-benzóico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-metil-sulfónico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-etil-sulfónico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil- β -cloroetil-sulfónico
5. Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-butyl-sulfónico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-n-hexil-sulfónico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-fenil-sulfónico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-(4'-metil-fenil)-sulfónico
10. Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-(4'-metoxi-fenil)-sulfónico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil- β -etoxi-etil-sulfamídico
- 2-3,- o bien 4-amino-benceno-sulfonato de fenilo
15. Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-dimetilsulfamídico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-etil-sulfamídico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-diethyl-sulfamídico
- Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-di-n-butyl-sulfamídico
20. Ester de ácido 2-,3- o bien 4-amino-fenil-ciclohexil-sulfamídico

389 039



-10-

- 2-,3- o bién 4-amino-benceno-sulfonamida
2-,3- o bién 4-amino-bencenosulfon-monometilamida
2-,3- o bién 4-amino-bencenosulfon-dimetilamida
2-,3- o bién 4-amino-bencenosulfon-etilenimida
5. 2-,3- o bién 4-amino-bencenosulfon-dietilamida
2-,3- o bién 4-amino-bencenosulfon-di-n-butylamida
2-,3- o bién 4-amino-bencenosulfon-morfolida
2-,3- o bién 4-amino-bencenosulfo-ciclohexilamida
2-,3- o bién 4-amino-bencenosulfon-enilida
10. 2-,3- o bién 4-amino-bencenosulfon-N-metil-enilida
1-metil-2-amino-benceno-4-sulfonamida
1-metoxi-2-amino-benceno-4-sulfonamida
1-metoxi-2-amino-benceno-4-sulfon-dimetilamida
1-metoxi-2-amino-benceno-4-sulfon-N-metilenilida
15. 1-cloro-2-amino-benceno-4-sulfon-dimetilamida
1-cloro-2-amino-benceno-5-sulfon- β -etoxi-etilamida
1-cloro-3-amino-benceno-4-sulfonamida
1-cloro-4-amino-benceno-2-sulfon-dimetilamida
4-amino-benceno-feniluretano
20. 2-,3- o bién 4-amino-acetenilida
2-,3- o bién 4-amino-fenoxiacetenilida
2-,3- o bién 4-amino-N-metil-acetenilida
4-amino-difenilo
4-amino-4'-acetilamino-difenilo
25. 4-amino-2',4'-dinitro-difenilamina

389 639

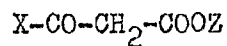
27 MAR 1971



- 11 -

- 4-amino-3-nitro-difenilamin-4'-sulfonemida
1-amino-naftelina
1-amino-5-etoxi-naftelina
8-cloro-1-amino-naftelina
5. 2-amino-naftelina
2-amino-naftelin-6-sulfon-dimetilamida
5-nitro-2-amino-tiazol
4-amino-azo-benceno
2',3-dimetil-4-amino-azo-benceno
10. 2-metil-4-amino-5-metoxi-azo-benceno
fenil-azo-4-amino-naftelina.

Los ésteres de ácidos β -cetónico de fórmula general



15. se obtienen, por ejemplo, en forma conocida por condensación de ésteres. X puede ser, por ejemplo: hidrógeno, un grupo metilo, metoximetilo, etilo, β -cianoetilo, β -hidroxietilo, β -fenoxietilo, n- o bien iso-propilo, n-, iso- o bien sec. butilo, n- o bien iso- amilo, n-hexilo, bencilo, fenilo, 4-clorofenilo, 4-metil-fenilo, 2,4-dimetil-fenilo, 4-metoxi-fenilo, piridilo, tiazolilo, benzotiazolilo, imidazolilo, 20. bencimidazolilo, tienilo, furilo o un grupo pirrolilo.

389 639



- 12 -

5. Los compuestos de fórmula general III son amidas, en caso dado sustituidas, o bien hidrezidas del ácido cianoacético; se pueden obtener en forma conocida a partir de los ciano-acetatos- Los sustituyentes Y pueden ser, por ejemplo, además de los restos arriba mencionados como sustituyentes de X, por ejemplo, un grupo dimetilamino, β -dietilamino-etilo, β -morfolino-etilo, β -piperidino-etilo, γ -dimetilamino-propilo, γ -di-n-butilaminopropilo.

10. Ya se conoce el obtener los colorantes de fórmula I mediante copulación de una amina diazotada, que está libre de grupos que le hacen soluble en agua, con una 6-hidroxi-2-piridona correspondientemente sustituida (Patente belga 727.066, patente francesa 1.489.492, patente suiza 471.861). Estos colorantes son muy adecuados para teñir y estampar estructuras de materiales sintéticos, tales como poliacrilonitrilo, poliamida, 2 $\frac{1}{2}$ -acetato de celulosa, triacetato de celulosa y, especialmente materiales de poliéster, por ejemplo, tereftalato de polietilenglicol.

15. 20. Un empleo de esta clase de estos colorantes es el objeto de la solicitud alemana P 1 813.385.2.

25. El procedimiento de obtención según la presente invención ofrece, en comparación con el procedimiento conocido, varias ventajas:



- Para teñir, y en especial para estampar materiales sintéticos ; los colorantes se emplean en forma de una pasta finemente dispersada, Para la obtención de tales pastas colorantes, se moltura el colorante humedo succionado, con ayuda de un agente dispersante, en un
5. molino. Los colorantes que se obtienen según el procedimiento de la presente invención tienen un porcentaje más elevado de contenido en colorante que las mercancías de fabricación de los colorantes obtenidos según los procedimientos conocidos. Por este razón se pueden preparar, con el procedimiento de la presente invención, unas pastas colorantes con un mayor contenido en colorante que según los procedimientos conocidos, lo que repercute en forma ahorrativa en la producción.
- 10.
15. Al contrario que los colorantes obtenibles según procedimientos conocidos, los colorantes de la presente invención tienen además otra estructura cristalina, lo que produce una molienda mas fácil y una mayor estabilidad de las pastas colorantes, a temperaturas más altas,
20. de manera que las pastas colorantes de los colorantes obtenibles según la presente invención son aptas para una aplicación coloreadora más general.

Los colorantes obtenibles según la presente invención, que se aislan por succión de un medio orgánico,

389 639

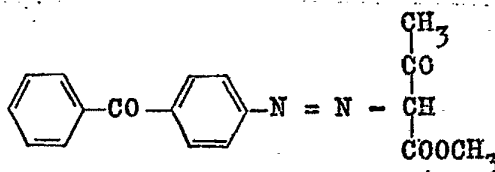


- 14 -

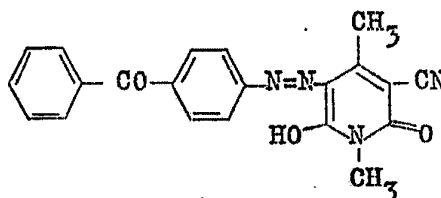
tienen un grado de pureza mayor que los colorantes obtenibles según procedimientos conocidos.

EJEMPLO

Una mezcla de 500 partes en peso de alcohol etílico, 16,2 partes en peso de 4-benzoil-benceno-(1-azo- α)-acetoacetato de metilo de fórmula



6,0 partes en peso de cianacetometilamida y 21,0 partes en peso de potasa anhidra, se agita enfriando con hielo desde el exterior, a una temperatura de 0 a +5°C, hasta que una muestra de la mezcla de reacción no presente, en el cromatograma de capa delgada, ningún material de partida más. Mediante lenta adición de 34,5 partes en peso de ácido clorhídrico en bruto se ajusta a un pH de 2 y después de seguir agitando durante 2 horas se separa por succión el colorante formado de fórmula



se lava bien con agua y se seca. Este es, según el espectro infrarrojo, el cromatograma de capa delgada, en el color



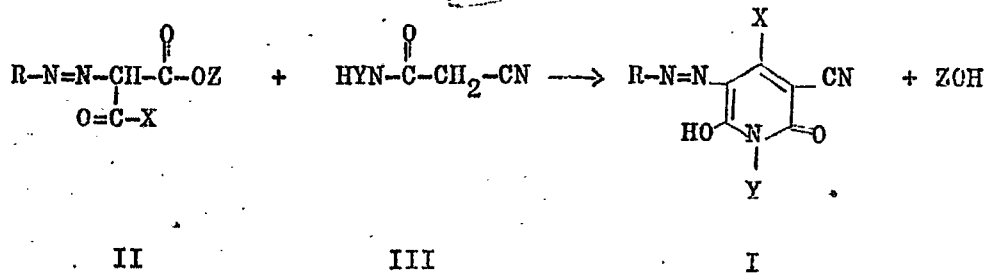
de la solución en ácido sulfúrico y en el punto de fusión, idéntico al colorante de la solicitud alemana P 1 813 385.2 ejemplo 1, tabla 1, nº 14, que fue obtenido por diazotación de p-amino-benzofenona y ulterior copulación con 1,4-dimetil-3-ciano-6-oxi-piridona-(2).

5.

La tabla dada a continuación contiene ulteriores colorantes que se obtienen según la presente invención.

10.

T A B L A

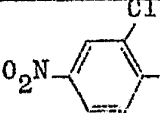
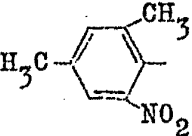
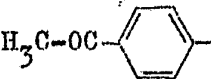
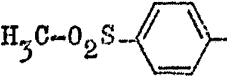
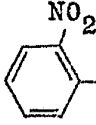
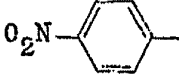
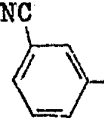
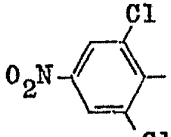
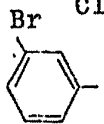
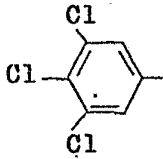


389639

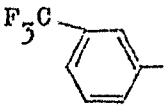
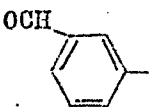
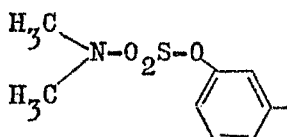
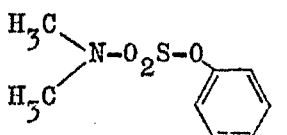
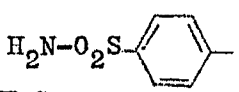
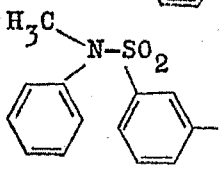
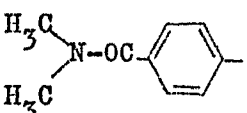
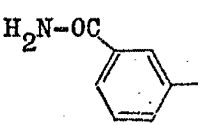
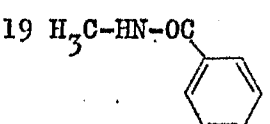
27



- 16 -

No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
1.		-CH ₃	-CH ₃	-H	amarillo
2		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
3		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-H	"
4		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
5		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
6		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-H	"
7		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-H	"
8		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
9		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
10		-CH ₃	-CH ₃	-H	"



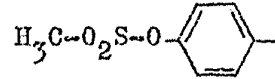

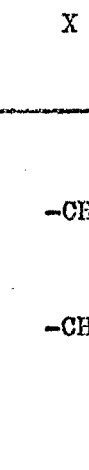
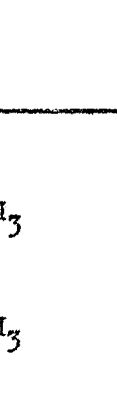
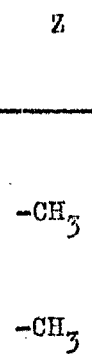


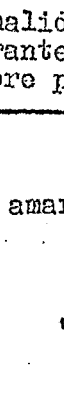
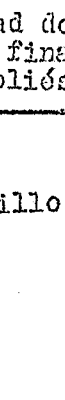

No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
11		-CH ₃	-CH ₃	-H	amarillo
12		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
13		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
14		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
15		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
16		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
17		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
18		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
19		-CH ₃	-CH ₃	-H	"

389639

27 MAR



- 18 -

No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
20		-CH ₃	-CH ₃	-H	amarillo
21		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
22		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
23		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
24		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
25		-CH ₃	-CH ₃	-H	"
26		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-H	"
27		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-H	"
28		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-H	"
29		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-H	"

389639



- 19 -


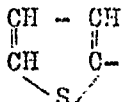
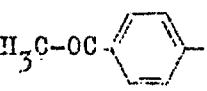
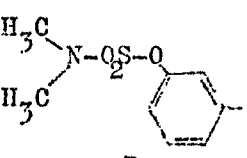
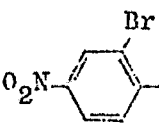
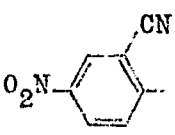
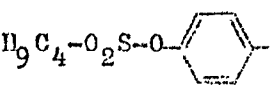
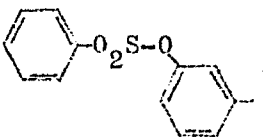
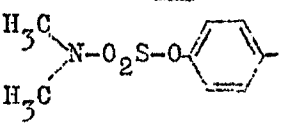
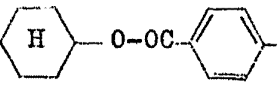
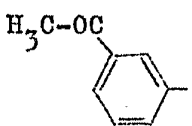
No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
30		-H	-CH ₃	-H	amarillo
31		-H	-CH ₃	-H	"
32		-H	-CH ₃	-H	"
33		-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	-H	"
34		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	-H	"
35		-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃	-H	"
36		-CH ₂ -CH ₂ -OH	-CH ₃	-H	"
37			-CH ₂ -CH ₃	-H	"
38			-CH ₂ -CH ₃	-H	"
39			-CH ₂ -CH ₃	-H	"
40			-CH ₂ -CH ₃	-H	"

389 639

27



- 20 -

No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
41			-CH ₂ -CH ₃	-H	amarillo
42		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
43		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
44		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
45		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
46		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
47		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
48		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
49		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
50		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"

389639



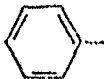
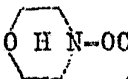



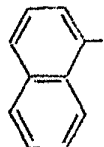





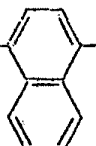


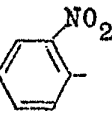

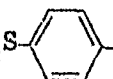
- 21 -

No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
51		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	amarillo
52		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
53		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	naranja
54		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	amarillo
55		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	"
56		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	"
57		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	"
58		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	rojo
59		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	amarillo
60		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
61		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"

389639



- 22 -

No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
62	$\text{H}_2\text{N}-\text{OC}-$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	amarillo
63	 $\text{N}-\text{OC}-$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	"
64	$\text{H}_3\text{C}_2-\text{HN}-\text{O}_2\text{S}-\text{O}$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	"
65	$\text{F}_3\text{C}-$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	"
66		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	naranja
67	 $\text{N}=\text{N}$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	"
68	 $\text{N}=\text{N}$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	"
69	 $\text{N}=\text{N}$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	rojo
70	 $\text{OC}-$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	amarillo
71	$\text{O}_2\text{N}-$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	"
72	 $\text{HN}-\text{O}_2\text{S}-$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	"

389639²⁷

- 23 -

No. R X Z Y Tonalidad del colorante final I sobre poliéster

73		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	amarillo
74		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
75		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	naranja
76		-H	-CH ₃	-CH ₃	amarillo
77		-H	-CH ₃	-CH ₃	"
78		-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	"
79		-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
80		-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
81		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
82		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	"
83		-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	-CH ₃	-CH ₃	"

389639



- 24 -

No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
84		-CH ₂ -OCH ₃	-CH ₃	-CH ₃	amarillo
85			-CH ₃	-CH ₃	"
86		-CH ₂ -	-CH ₃	-CH ₃	"
87			-CH ₃	-CH ₃	"
88			-CH ₃	-CH ₃	"
89			-CH ₃	-CH ₃	"
90			-CH ₃	-CH ₃	"
91			-CH ₃	-CH ₃	"
92			-CH ₃	-CH ₃	"
93		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	"
94		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	"



No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
95		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	amarillo
96		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -OH	"
97		-CH ₃	-CH ₃	"	"
98		-CH ₃	-CH ₃	"	"
99		-CH ₃	-CH ₃	"	"
100		-CH ₃	-CH ₃	"	"
101		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CN	"
102		-CH ₃	-CH ₃		"
103		-CH ₃	-CH ₃		"
104		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	"
105		-CH ₃	-CH ₃	"	"

389639



- 26 -

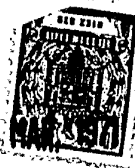
No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
106		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	amarillo
107		-CH ₃	-CH ₃	"	"
108		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	"
109		-CH ₃	-CH ₃		"
110		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -	"
111		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -	"
112		-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃		"
113		-CH ₃	"		"
114		-CH ₃	"		"
115		-CH ₃	"		"
116		-CH ₃	-CH ₃		"



No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster
117		-CH ₃	-CH ₃		amarillo
118		-CH ₃	-CH ₃		"
119		-CH ₃	-CH ₃		"
120		-CH ₃	-CH ₃		"
121		-CH ₃	-CH ₃		"
122		-CH ₃	-CH ₃		"
123		-CH ₃	-CH ₃		"
124		-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	"
125		-CH ₂ -CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	"
126		-CH ₂ -CH ₂ -CN	-CH ₃		"

389639

27

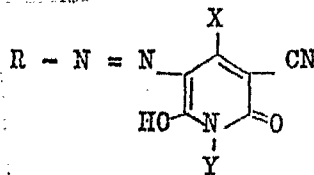


- 28 -

No.	R	X	Z	Y	Tonalidad del colorante final I sobre poliéster	
127			$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	amarillo
128			$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$		"
129			$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$-\text{CH}_3$		"
130				$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	"
131		$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	"
132				$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	"
133				$-\text{CH}_3$		"

NOTA

- Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones o mejoras de realización en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente: P 20 15 172.8 de 28 de marzo de 1.970, accogiéndose 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 una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS INSOLUBLES EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos insolubles en agua, de fórmula general:



I

MCE

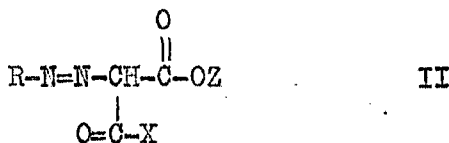
389639



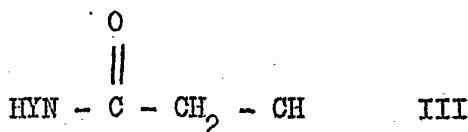
27

- 30 -

- en la que R significa un resto aromático o heterocíclico, libre de grupos ácidos que los hacen solubles en agua; X significa hidrógeno, un grupo alquilo en caso dado ramificado y/o sustituido, un grupo cicloalquilo aralquilo, arilo o hetarilo en caso dado sustituido; Y significa hidrógeno, un grupo alquilo o alqueno, en caso dado ramificado y/o sustituido, un grupo cicloalquilo, aralquilo, arilo o hetarilo, en caso dado sustituido, además, también un resto de fórmula
5. $-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ ó $-alk-N \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$, donde R_1 y R_2 significan hidrógeno, un grupo alquilo, en caso dado ramificado, un grupo cicloalquilo, aralquilo ó arilo, en caso dado sustituido, pudiendo los restos alquilo R_1 y R_2 estar también enlazados directamente o a través de
10. un heteroátomo y alk signifique un resto alquilo, caracterizado porque un compuesto de fórmula general
- 15.



que también se puede presentar en forma tautómera, se condense con un compuesto de fórmula general:



Handwritten initials or signature.



teniendo R, X e Y en las fórmulas II y III el significado ya indicado y Z significa un grupo alquilo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación se efectúa en un disolvente orgánico.

5.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la condensación se efectúa en un alcohol inferior.

10.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la condensación se efectúa a temperaturas de 0 a 25°C.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la condensación se efectúa a temperaturas de 0 a 5°C.

15.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de un agente de condensación alcalino.

20.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de etilato sódico o potásico o de carbonato sódico o potásico.

25.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la condensación se efectúa con un compuesto de fórmula general II

MGE

389 6397



- 32 -

en la que Z significa un grupo alquilo con 1 ó 2 átomos de carbono.

5. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la condensación se efectúa con un compuesto de fórmula general II, en la que R significa un resto fenilo o naftilo, que también puede estar sustituido por uno o varios átomos de cloro o de bromo, grupos trifluormetilo, nitro, ciano, hidroxilo, grupos alcoxi, ariloxicarbonilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilo, aciloxi, aroiloxi acilo, aroilo, acilamino, fenilamino, aminocarbonilo, alquilo - arilo, éster de ácido sulfónico, sulfonamida éster de sulfamida, ariloxicarbonilamino o fenilazo, en
10. caso dado ulteriormente sustituidos.
- 15.

20. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la condensación se efectúa con un compuesto de fórmula general II ó III cuyos grupos alquilo o bien alquenilo, en los restos X e Y, tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

25. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la condensación se efectúa con un compuesto de fórmula general II ó III, cuyos grupos alquilo o alquenilo, en los restos X e Y, estén sustituidos por un grupo ciano, hidroxilo, alcoxi o ariloxi, por un grupo mono- o bien dialquilo-

ME



mino, pudiendo los grupos alquilo estar también enlazados directamente o a través de un heteroátomo.

5. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la condensación se efectúa con un compuesto de fórmula general II ó III cuyos grupos cicloalquilo, aralquilo, arilo o heterilo, en los restos X e Y, estén sustituidos por uno o varios átomos de halógeno, grupos alquilo o alcoxi.

10. 13.- Procedimiento para la obtención de colorantes azóicos insolubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Este Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 MAR. 1971

Madrid,

CASELLA FARBWERKE
MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODOY
- a. Firmado: F. Hernández Ruiz

ME