



402665

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3286.

3700/RA/HP.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

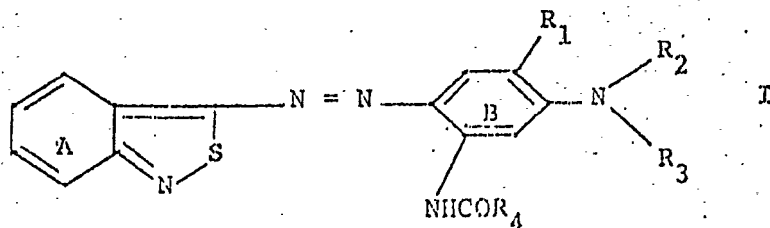
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS CON  
GRUPOS ACIDO SULFONICO.-

*Solicitante* SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,  
Suiza.-

Int. Cl.<sup>2</sup>. C 09 B

La presente invención se relaciona con compues-  
tos azoicos que contienen grupos de ácido sulfónico, con  
su producción así como con su empleo como colorantes de  
dispersión.

5. Con más particularidad, la invención propor-  
ciona compuestos de fórmula I,



en la que  $R_1$  significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o alcoxi sustituido o sin sustituir que contiene de 1 a 6 átomos de carbono,

$R_2$  significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo sustituido o sin sustituir que contiene de 2 a 4 átomos de carbono,

$R_3$  significa un radical alquilo sustituido o sin sustituir que contiene de 2 a 4 átomos de carbono,

$R_4$  significa un átomo de hidrógeno, un radical fenilo sustituido o sin sustituir o bien un radical alquilo o alcoxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y que lleva como mínimo un sustituyente del grupo que consiste en cloro, bromo, hidroxilo, aciloxi, ciano, tiocianato, nitro y alcoxi, alquilsulfonilo o alquiltio, los tres últimos pueden estar sin sustituir o sustituidos y contienen de 1 a 6 átomos de carbono,

- 3 - 402665



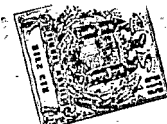
150-3206

5 el anillo A es sin sustituir o bien sustituido, y  
el anillo B puede estar, en caso dado, sustituido  
ulteriormente a condición de que los  
compuestos no contengan grupos de  
ácido sulfónico.

10 Cualquiera de los radicales alquilo, alcoxi o  
fenilo que pueden hallarse presentes . tiene como susti-  
tuyentes apropiados los siguientes: cloro, bromo, ciano,  
tiocianato, hidroxilo, alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono,  
fenilo, fenoxi, acilo, aciloxi, acilamino, alquiltio de 1  
a 6 átomos, feniltio, y radicales sin saturar, tales  
como el radical vinilo. Cualquiera de los anillos de  
15 caracter aromático que se hallan presentes, incluyendo  
los anillos A y B, también pueden estar eventualmente  
sustituidos por cualquiera de los sustituyentes arriba  
indicados, o, por ejemplo, por alquilo de 1 a 6 átomos  
de carbono, o bien por nitro.

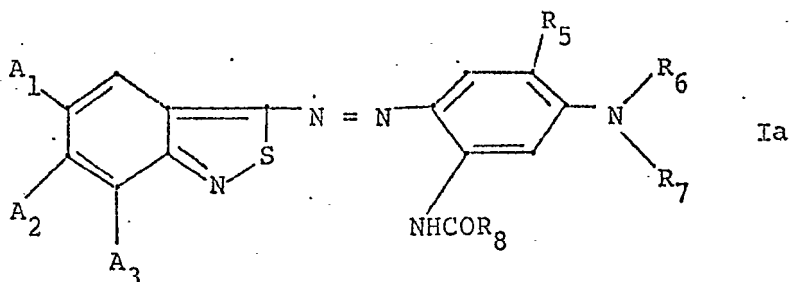
20 Los términos "alquilo" y "alcoxi" incluyen los  
grupos cicloalquilo y cicloalcoxi, y cualquier grupo  
alquilo o alcoxi de cadena recta que se halla presente  
contiene de 1 a 4 átomos de carbono, hasta que no se den  
otras indicaciones. Los grupos cicloalquilo apropiados  
incluyen el radical ciclohexilo.

25 El término "acilo" pretende incluir radicales en-  
lazados a través de un grupo -CO- o bien un grupo -SO<sub>2</sub>-



y los radicales "acilo" preferidos son los de fórmula R-Y- o bien R'-Z-, en los que R significa un radical hidruocarburo que, eventualmente, puede estar sustituido por cualquiera de los sustituyentes arriba mencionados y pueden contener heteroátomos, Y significa un radical -OCO- o -SO<sub>2</sub>-, R' significa un átomo de hidrógeno o tiene el significado de R, y Z significa un radical -CO-, -NR"CO- o NR"SO<sub>2</sub>, donde R" significa un átomo de hidrógeno o R. R significa, preferentemente, un radical alquilo sin sustituir o sustituido que contiene de 1 a 6 átomos de carbono o un radical fenilo.

Los compuestos preferidos de fórmula I son los de fórmula Ia,



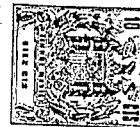
en la que A<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno, cloro o bromo, un radical nitro o aminosulfonilo, o un radical alquilsulfonilo, alquilaminosulfonilo o dialquilaminosulfonilo, en los que cada grupo alquilo contiene de 1 a 6 átomos de carbono,



- 5 - 402665

150-3286

- $A_2$  y  $A_3$ , que pueden ser iguales o diferentes, significan, cada una, un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo,
- 5  $R_5$  significa un átomo de hidrógeno o un radical metoxi o etoxi,
- 10  $R_7$  significa un radical alquilo sin sustituir de 2 a 4 átomos de carbono, o un radical alquilo de 2 a 4 átomos de carbono, sustituido por uno o varios sustituyentes seleccionados entre hidroxilo, ciano, alcoxi, cianoalcoxi, alquilcarbonilo, alquilcarboniloxi, cloroalquilcarboniloxi, alcoxialquilcarboniloxi, cianoalquilcarboniloxi, formiloxi, alcoxycarbonilo y alcoxycarboniloxi,
- 15 siendo que en cualquiera de dichos sustituyentes los radicales alcoxi y alquilo contienen de 1 a 6 átomos de carbono,
- 20  $R_6$  significa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 2 a 4 átomos de carbono y que puede estar sustituido por uno o varios átomos de cloro, o bien tiene el significado de  $R_7$  tal como arriba definido, en tal caso  $R_6$  y  $R_7$  pueden ser iguales o diferentes, y
- $R_8$  significa un átomo de hidrógeno o un radical

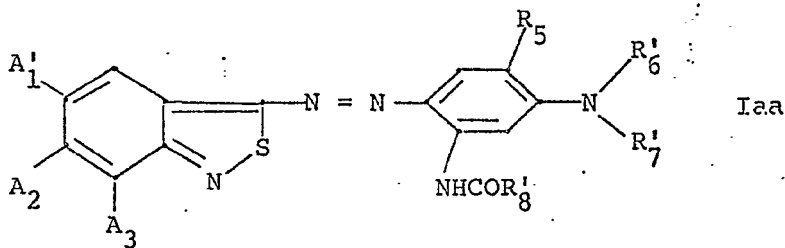


5

alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, sustituido por uno o varios sustituyentes seleccionados entre cloro, bromo, ciano, alcoxi, ciclohexiloxi, cianoalcoxi, alcoxi-alcoxi, cloroalcoxi, bromoalquilo, benciloxi o formiloxi, siendo que en cualquiera de dichos sustituyentes los radicales alquilo y alcoxi contienen de 1 a 6 átomos de carbono.

10

Compuestos particularmente preferidos de fórmula Ia son aquellos de fórmula Iaa,



15

en la que  $A_1^1$  significa un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo, o un grupo nitro,

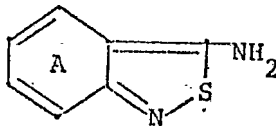
$R_7^1$  significa alquilo de 2 a 4 átomos de carbono, o etilo sustituido por uno o varios de los sustituyentes seleccionados entre ciano, metoxi, etoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, cloroacetoxi, bromoacetoxi, cloropropioniloxi, bromopropioniloxi, metoxiacetoxi, etoxiacetoxi, metoxipropioniloxi y cianoacetoxi,

20



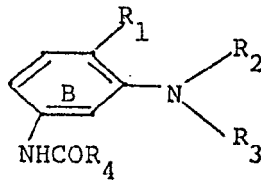
- 5  $R_6'$  significa un átomo de hidrógeno o bien  $R_7'$ , tal como arriba definido, y en tal caso  $R_6'$  y  $R_7'$  son iguales o diferentes,
- 5 y  $R_8'$  significa un radical metilo o etilo sustituido por uno o varios de los sustituyentes que se seleccionan entre cloro, bromo, ciano, metoxi y etoxi,
- 10 y  $R_5$ ,  $A_2$  y  $A_3$  son tales como definidas más arriba.  $R_7'$  y, en caso de que  $R_6'$  tiene el significado de  $R_7'$  aquella también, significan, preferentemente un radical etilo sustituido por cloroacetoxi o bromoacetoxi o propioniloxi, metoxiacetoxi o etoxiacetoxi, metoxipropioniloxi o cianoacetoxi.

15 De acuerdo con la invención, los compuestos de fórmula I se producen mediante un procedimiento caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un derivado de diazonio o nitrosamino de una amina de fórmula II,



II

20 en la que el anillo A es tal como definido más arriba, con un compuesto de fórmula III,



III

en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y el anillo B son tales como se definen más arriba,

en un medio ácido.

5 Al utilizarse un derivado diazónico de la amina de fórmula II, el procedimiento se lleva a cabo de manera convencional. Por ejemplo, se puede efectuarlo en un medio ácido que, en caso de que resulte necesario, puede estar tamponado, por ejemplo a un valor pH inferior a 5, y a una temperatura inferior a 20°C, preferentemente  
10 entre -5° y +5°C. Los agentes tampón apropiados son las sales de metal alcalino de ácidos alcancarboxílicos inferiores, por ejemplo los ácidos acético y propiónico, en particular el acetato de sodio.

15 Al utilizarse derivados de nitrosamina del compuesto de fórmula II, el procedimiento se puede llevar a cabo tal como se describe en W. German Patent Application 1,906,838. En este caso, el procedimiento se efectúa, apropiadamente, a temperatura elevada, y el compuesto de fórmula III se agrega, preferentemente, en forma de una  
20 solución en un disolvente orgánico inerte. Las condiciones



ácidas son convenientemente proporcionadas por un ácido graso de 1 a 4 átomos de carbono, ácido, que puede haber sido empleado en la producción del material inicial de nitrosamina.

5 El derivado de diazonio de la amina de fórmula II se puede producir mediante diazotación de la amina de fórmula II en forma convencional.

El derivado de nitrosamina del compuesto de fórmula II se puede producir convenientemente tal como descrito en W. German Patent Application 1,906,838, por ejemplo haciendo reaccionar una solución o suspensión del compuesto de fórmula II en un ácido graso de 1 a 4 átomos de carbono, con un nitrito, preferentemente nitrito de sodio, preferentemente a temperatura elevada.

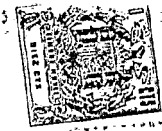
10

15 Los compuestos de fórmula I resultantes se pueden aislar y purificar de acuerdo con técnicas normalmente aplicadas.

Los compuestos de fórmula I tienen utilidad como colorantes dispersos para teñir y estampar fibras orgánicas, sintéticas o semisintéticas de alto peso molecular, de carácter hidrófobo, sea en forma suelta, sea en forma de hilos o textiles y en otras formas textiles. Entre las fibras que pueden ser teñidas se incluyen las de poliéster aromático lineal, de poliamida sintética, de acetato de celulosa secundario y de triacetato de celulosa.

20

25



La elaboración de los nuevos colorantes de fórmula I a preparados de teñido se efectúa en forma general conocida, por ejemplo, mediante molturación en presencia de agentes de dispersión y/o diluyentes y, si se requieren productos secos, subsiguiente secado en vacío o con atomizador. Después de la dispersión en agua en un volumen apropiado, los colorantes se pueden emplear en el llamado flote largo o corto de acuerdo con métodos de teñido exhaustivo, de fulardeo y de estampación. En el teñido exhaustivo, los nuevos colorantes penetran particularmente bien desde la dispersión acuosa en la fibras y textiles orgánicos, sintéticos y semi-sintéticos de alto peso molecular.

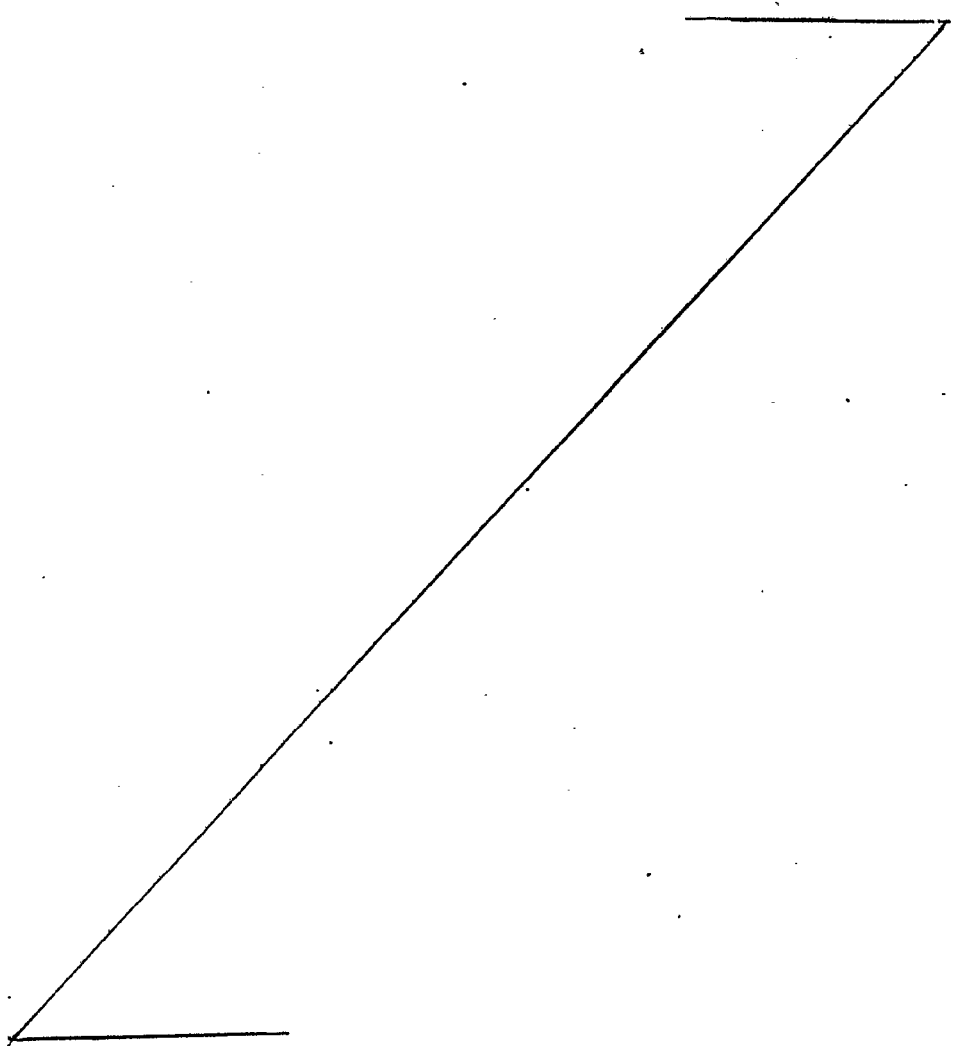
Se pueden aplicar los métodos de teñido y de estampación conocidos, por ejemplo el procedimiento descrito en la Patente francesa 1,445,371. Los teñidos obtenidos con los nuevos colorantes tienen una estabilidad particularmente buena contra el calor (la termofijación, el sublimado y el plisado), poseen una buena solidez a la luz y solidez a los tratamientos en mojado, por ejemplo solidez al agua, al agua de mar, al lavado, al sudor, a los disolventes, a la limpieza en seco y solidez a los agentes lubricantes, a la abrasión, al sobreteñido, al ozono, a los vapores de gases y al cloro.

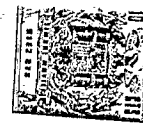


402665

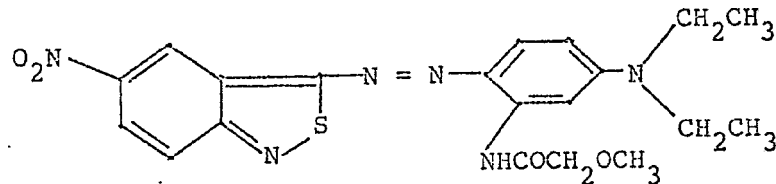
5 Son muy estables contra los efectos de los diferentes procedimientos de planchado permanente y a los así llamados aprestos "soil release", y presentan otras propiedades notables como su descoloración, estabilidad a la reducción al teñir con lana, y la reserva de lana y algodón.

En los Ejemplos siguientes las partes son partes en peso y los porcentajes porcentajes en peso. La temperatura se indica en grados centígrados.



EJEMPLO 1: [procedimiento a)]

Se disuelven, con calentamiento, 19,5 partes de 3-amino-5-nitrobenzo-iso-tiazol-(2,1) en 200 partes de ácido fosfórico al 85% y la solución se enfría hasta  
 5 -5° - 10°. A esta temperatura se agita la solución con enfriamiento continuo durante 2 a 3 horas lo que permite la diazotación. La solución resultante se introduce lentamente, a 0°, en una solución de 23,6 partes de N,N-diethyl-amino-3-metoxiacetilaminobenceno en 100 partes de ácido  
 10 acético glacial y 150 partes de agua, cargadas con 500 partes de hielo, luego se ajusta el pH hasta aprox. 3,5 con una solución al 30% de acetato de sodio con lo cual se termina la reacción de copulación. El colorante precipitado se filtra con succión y se lava con agua hasta  
 15 neutralidad. El colorante de fórmula



resultante tiñe fibras de poliéster en un tono azul-verdoso, claro, con buenas propiedades de solidez. En comparación con un colorante relativamente conocido, descrito en la Patente Britanica 1,112,146 y el publicado en la  
 20 Solicitud de Patente Alemana 1,644,169, formado con

402665



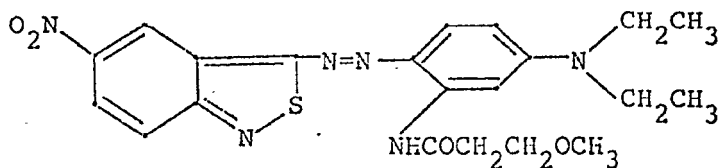
- 13 -

150-3286

empleo de 3-N,N-dietilamino-acetanilida como componente de copulación, el colorante producido de acuerdo con el presente Ejemplo tiene una notable capacidad de penetración sobre las fibras de poliéster.

5 EJEMPLO 2: [procedimiento b)]

Se suspenden 19,5 partes de 3-amino-5-nitrobenzo-iso-tiazol-(2,1) en 50 partes de ácido acético glacial y luego se disuelven con 200 partes de ácido fórmico al 85%. Se enfría la solución hasta -5 a -10°  
10 y se le añaden 25 partes de una solución de nitrito de sodio 4 normal, manteniendo la temperatura a 0° o menos de 0°. Después de agitar durante otros 5 minutos, la formación de la nitrosamina es completa. En la mezcla se introduce una solución de 25 partes de N,N-dietil-  
15 amino-3-(β-metoxipropionil)-aminobenceno en 50 partes de ácido fórmico al 85%. La formación del colorante comienza inmediatamente. Al cabo de 15 minutos, se sube la temperatura hasta 30-40° durante el transcurso de 30 minutos y luego se introducen 500 partes de agua lo cual  
20 provoca una precipitación cuantitativa del colorante en forma insoluble. Se continúa agitando durante una hora más para mejorar la la capacidad de la filtración. Después de filtrar, lavar hasta neutralidad y secar, se obtiene un colorante de fórmula



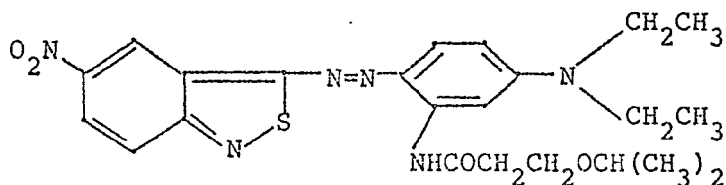
Dicho colorante proporciona un tono azul-verdoso con buena solidez en fibras de poliéster.

EJEMPLO 3: [procedimiento b)]

5 Se prepara una solución de 19,5 partes de 3-amino-5-nitro-benzo-iso-tiazol-(2,1) en 150 partes de ácido fórmico al 85%, y se la enfría hasta -5° a -10°. Se añaden, agitando, 25 partes de una solución de nitrito de sodio 4 normal, manteniendo la temperatura a 0° o menos de 0°. Se continúa agitando durante otros 5 minutos y

10 luego se añaden 27,8 partes de N,N-dietilamino-3-(β-isopropoxipropionil)-aminobenceno en 50 partes de ácido fórmico al 85%. Después de 15 minutos, se aumenta la temperatura de la mezcla de la reacción hasta 30-40° y se la mantiene a esta temperatura durante 30 minutos aproximadamente.

15 Luego se añade agua y se sigue agitando durante 1 hora a 40-50°, tiempo, durante el cual el colorante se ha precipitado completamente. Después de filtrar, lavar y secar, se obtiene un colorante de fórmula



402665



- 15 -

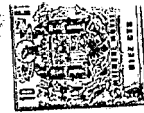
150-3286

que produce un teñido azul-verdoso claro con muy buenas solideces en fibras de poliéster.

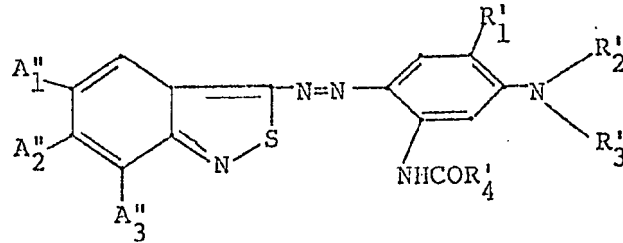
Ejemplo de aplicación

5 Una mezcla de 7 partes del colorante producido en el Ejemplo 1, 4 partes de dinapftilmetano - disulfonato de sodio, 4 partes de cetil-sulfato de sodio y 5 partes de sulfato de sodio anhidro se muele en un molino de bolas durante 48 horas hasta que se obtiene un polvo fino. Se dispersa una parte del polvo resultante en una pequeña  
10 cantidad de agua y la dispersión se pasa a través de un tamiz introduciéndola en un baño de 4000 partes de agua que contiene 2 partes de lauril-sulfato de sodio. Se obtiene un baño de tinte que permite teñir a una proporción de líquido de 40 : 1.

15 100 partes de un textil de poliéster frota- do se introducen en un baño de tinte a 40-50°, se añaden 20 partes de benceno clorado, emulsificado en agua, se deja subir lentamente la temperatura del baño hasta 100° y se tiñe el textil durante 1 a 2 horas a 95-100°. El  
20 textil se recoge, se enjuaga, se saponifica, se enjuaga de nuevo y se seca. Se obtiene un teñido azul igualado, de buena intensidad y que muestra excelentes solideces a la luz, al lavado, al agua, al agua de mar, al sudor, al sobreteñido, a la sublimación, a los vapores de gas,  
25 a la termofixación, al planchado y al planchado permanente.

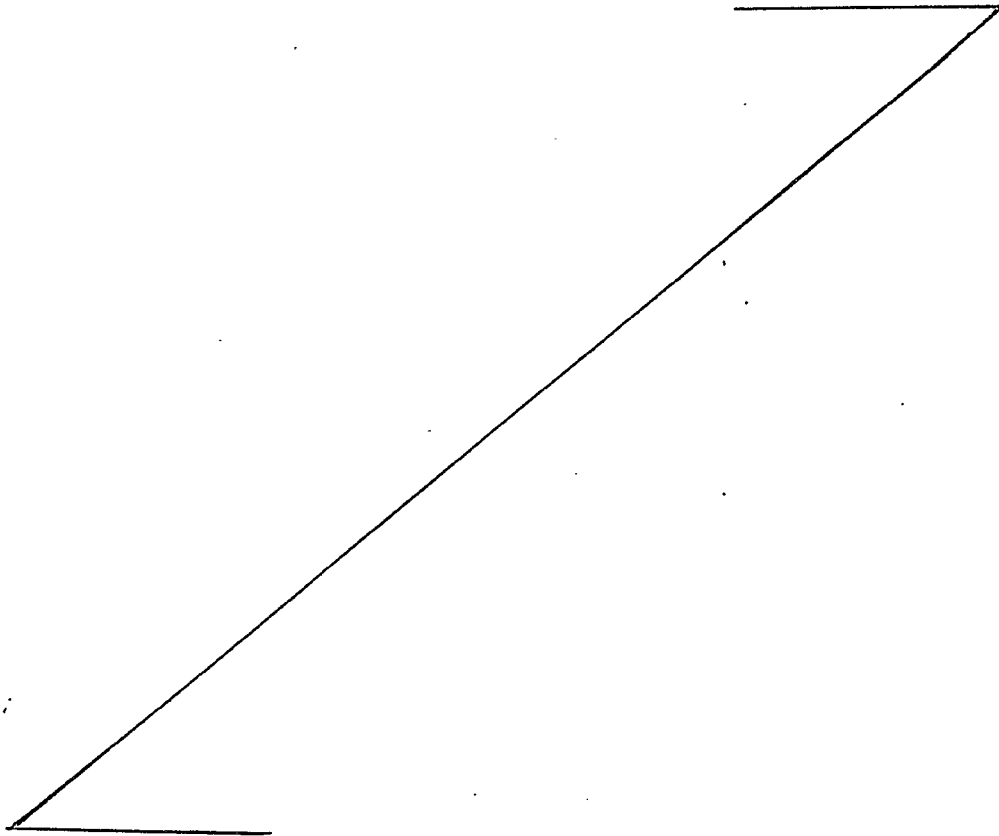


Los colorantes de fórmula



en la que  $A''_1$ ,  $A''_2$ ,  $A''_3$ ,  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  y  $R'_4$   
son tales como se definen en la Tabla  
siguiente,

- 5 han sido producidos en la forma similar indicada en los Ejemplos 1, 2 o 3, empleando materiales iniciales apropiados en cantidades aproximadamente equivalentes.



402665

T A B L A

402665

Ejemplo No.	A <sub>1</sub> "	A <sub>2</sub> "	A <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	tono en fibras de poliéster
4	-NO <sub>2</sub>	H	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	azul-verdoso
5	do.	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	do.
6	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
7	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
8	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	azul
9	-NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
10	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	azul-verdoso
11	do.	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	do.
12	-NO <sub>2</sub>	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCHO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCHO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- H	azul-verdoso
13	do.	H	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>2</sub> CN	do.
14	do.	H	H	H	do.	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>2</sub> Cl	do.
15	do.	H	H	H	do.	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>2</sub> Br	do.
16	do.	H	H	H	do.	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
17	do.	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
18	do.	H	H	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	do.

402665

T A B L A

Ejemplo No.	A <sub>1</sub> "	A <sub>2</sub> "	A <sub>3</sub> "	R <sub>1</sub> '	R <sub>2</sub> '	...
4	-NO <sub>2</sub>	H	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub>
5	do.	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
6	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub>
7	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
8	-SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	H	H	H	..H.	-CH <sub>2</sub>
9	-NO <sub>2</sub>	H	H	H	..H.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
10	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub>
11	do.	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
12	-NO <sub>2</sub>	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCHO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
13	do.	H	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub>
14	do.	H	H	H	do.	d
15	do.	H	H	H	do.	d
16	do.	H	H	H	do.	d
17	do.	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
18	do.	H	H	-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>



402665

R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	tono en fibras de poliéster
..... -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	azul- verdoso
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
..... -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	azul
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	azul- verdoso
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCHO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O- H	azul- verdoso
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	do.
do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	do.
do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	do.
do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	do.

402665

402665



Ejemplo No.	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	A <sup>3</sup>	R <sup>1</sup> <sub>1</sub>	R <sup>1</sup> <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> <sub>3</sub>	R <sup>1</sup> <sub>4</sub>	tono en fibras de poliéster
19	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
20	do.	H	Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	do.
21	do.	H	Br	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
22	do.	H	Br	H	do.	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.	do.
23	H	Cl	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	azul
24	H	H	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	rojo
25	Cl	H	Cl	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.	azul
26	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	rojo
27	-Cl	H	Cl	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CN	azul
28	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	do.
29	-SO <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
30	H	Cl	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
31	H	-Br	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
32	-NO <sub>2</sub>	H	Br	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
33	do.	H	H	H	do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	do.
34	Br	H	Br	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	azul





402665

R' <sub>3</sub>	R' <sub>4</sub>	tono en fibras de poliéster
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> .....	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	azul
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	rojo
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.	azul
do.	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	rojo
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CN	azul
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	do.
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	azul

402665

402665

Ejemplo No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	tono en fibras de poliéster
35	-NO <sub>2</sub>	H	Br	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	do.
36	do.	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	do.
37	do.	H	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	do.
38	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCHO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCHO	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCHO	H	do.
39	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
40	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> (Cl)	-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> (Cl)	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	do.
41	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
42	-NO <sub>2</sub>	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
43	-NO <sub>2</sub>	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (Cl)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (Cl)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> Cl	azul
44	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
45	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.	do.
46	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
47	do.	H	H	H	do.	do.	do.	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
48	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CN	do.
49	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	H	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
50	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	H	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
51	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	H	do.	do.



402665

Ejemplo No.	R <sub>1</sub> <sup>''</sup>	R <sub>2</sub> <sup>''</sup>	R <sub>3</sub> <sup>''</sup>	R <sub>1</sub> <sup>'</sup>	R <sub>2</sub> <sup>'</sup>
35	-NO <sub>2</sub>	H	Br	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
36	do.	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)
37	do.	H	H	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
38	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCHO
39	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>
40	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> ) (Cl)
41	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
42	-NO <sub>2</sub>	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
43	-NO <sub>2</sub>	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> ) (Cl)
44	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>
45	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> ) (OCH <sub>3</sub> )
46	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
47	do.	H	H	H	do.
48	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> CN
49	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> ) (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
50	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>2</sub> ) (CH <sub>3</sub> )
51	do.	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> ) (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )



402665

	R <sub>3</sub> '	R <sub>4</sub> '	tono en fibras de poliéster
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	do.
2	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	do.
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	do.
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCHO	H	do.
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
)	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	do.
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> Cl	-CH <sub>2</sub> Cl	azul
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.	do.
H <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
	do.	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
N	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CN	do.
	H	-CH <sub>2</sub> Cl	do.
)	H	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	do.
	H	do.	do.

402665



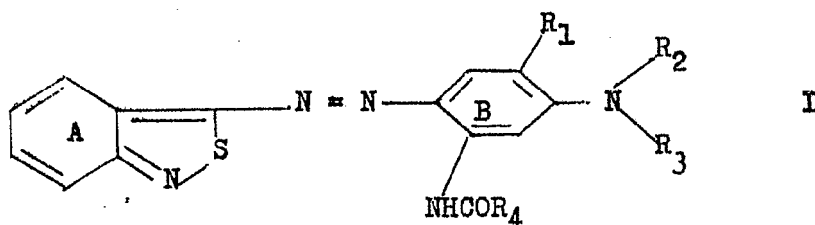
NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5. También se hace constar que el invento correspondiente a una Solicitud de Patente, presentada en Suiza, con fecha 13 de Mayo de 1.971, bajo el número 7079/71; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS CON GRUPOS ACIDO SULFONICO; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos con grupos ácido sulfónico de fórmula I,

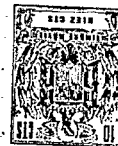
20.



25.

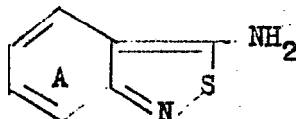
en la que  $R_1$  significa un átomo de hidrógeno o un radi-





402665

- cal alquilo o alcoxi sustituido o sin sustituir que contiene de 1 a 6 átomos de carbono,  $R_2$  significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo sustituido o sin sustituir que contiene de 2 a 4 átomos de carbono,  $R_3$  significa un radical alquilo sustituido o sin sustituir que contiene de 2 a 4 átomos de carbono,  $R_4$  significa un átomo de hidrógeno, un radical fenilo sustituido o sin sustituir o bien un radical alquilo o alcoxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono y que lleva como
5. mínimo un sustituyente del grupo que consiste en cloro, bromo, hidroxilo, aciloxi, ciano, tiocianato, nitro y alcoxi, alquilsulfonilo o alquiltio, los tres últimos pueden estar sin sustituir o sustituidos y contienen de 1 a 6 átomos de carbono, el anillo A es sin sustituir o bien sustituido, y el anillo B puede estar, en caso dado, sustituido ulteriormente a condición de que los compuestos no contengan grupos de ácido sulfónico, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar un derivado de diazonio o de nitrosamina de un compuesto de fórmula II,
- 10.
- 15.
- 20.



II

25.

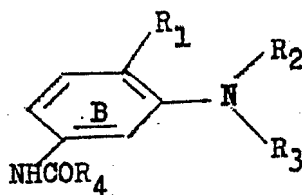




402665

en la que el anillo A es tal como definido más arriba,  
con un compuesto de fórmula III,

5.



III

10.

en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y el anillo B son tales como de-  
finidos más arriba, en un medio ácido.

2.- Procedimiento para la obtención de coloran-  
tes azoicos con grupos ácido sulfónico, tal y como queda  
sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

12 SET. 1974

Madrid,

SANDOZ A.G.-

J. RÓMEZ ACEBO Y MODET  
p. g. Firmado: L. Gaeja Forastades