

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	①	NUMERO	⑩ A 1
	②	438.012	
	③	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

④ PRIORIDADES:	⑤ FECHA	⑥ PAIS
⑦ NUMERO		
P 24 26 180.1	29 de mayo de 1.974	Rep. Federal Alemana.

④7 FECHA DE PUBLICIDAD	④8 CLASIFICACION INTERNACIONAL	④9 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09G, C09B	

④4 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR RESINAS DE POLIURETANO.

④1 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

④2 INVENTOR (ES)

④3 TITULAR (ES)

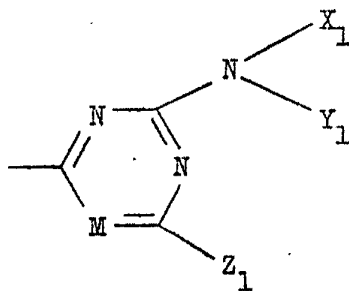
④4 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

El objeto de la invención es un procedimiento para te
ñir resinas de poliuretano con colorantes que son adecuados para
su incorporación bajo formación de enlaces covalentes, caracteri-
zado porque los poliisocianatos se hacen reaccionar con coloran-
tes de fórmula:

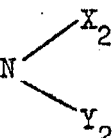


agregándose los colorantes antes o durante la reacción de poli-
adición a la mezcla de reacción ó a uno de los componentes.

En la fórmula (I) significa F el resto de una molé-
cula de colorante libre de grupos reactivos y de grupos que
le hagan soluble en agua, B significa un enlace directo ó un
miembro puente y A el grupo



donde M significa N, CH ó C-Hal, Hal significa halógeno, Z₁

significa OZ₂ ó N , X₁ significa un resto ω-hidroxil

alquilo ó ω-hidroxialqueno, en caso dado sustituido, X₂,
Y₁ e Y₂ significan hidrógeno, alquilo, alqueno, aralquilo
ó arilo, en caso dado sustituidos y Z₂ significa alquilo en
caso dado sustituido, bajo la condición de que como mínimo
uno de los restos X₂, Y₁, Y₂ y Z₂ signifique un resto ω-hi-
droxialquilo ó -alqueno. Aquí pueden estar los restos X₁ e
Y₁ ó bien X₂ e Y₂ combinados también, bajo inclusión del áto-
mo de nitrógeno, formando un anillo heterocíclico.

Restos de colorante adecuados son, ante todo, aque

llos de la serie azoica, antraquinónica, perinónica, quinof-
talónica, ftalocianínica y metínica.

Miembros puente adecuados son, por ejemplo, oxígeno,
NR-CO- y NR, donde R significa hidrógeno ó C₁-C₄-alquilo,
por ejemplo, NH, NCH₃, -NC₂H₅.

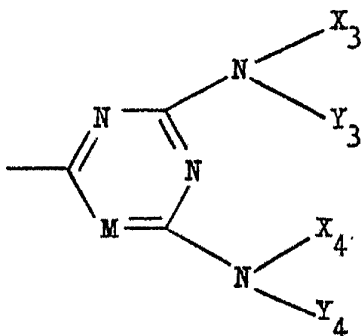
Bajo restos de alquilo, alquenilo, hidroxialquilo
e hidroxialquenilo, en caso dado sustituidos, se entienden
especialmente aquellos que contienen 1 a 12 átomos de carbono,
que son de cadena recta ó ramificada, y pueden estar ul-
teriormente sustituidos, por ejemplo, por grupos hidroxilo,
ciano ó halógeno, ó interrumpidos por heteroátomos, tal como
oxígeno, siendo el número de los sustituyentes preferentemen-
te 0 ó 1.

Restos aralquilo adecuados son aquellos en los cua-
les el grupo alquilo tiene 1 a 4 átomos de carbono y el gru-
po arilo corresponde a la definición a continuación.

Hal representa preferentemente cloro.

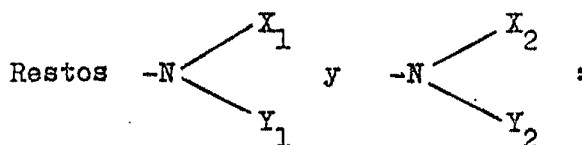
Restos arilo adecuados son, por ejemplo, los res-
tos fenilo en caso dado sustituidos por halógeno, C₁-C₄-alqui-
lo, C₁-C₄-alcoxi, ciano, trifluormetilo ó hidroxilo, donde
halógeno significa preferentemente fluor, cloro, bromo y en
especial cloro.

Con preferencia A significa un resto de fórmula:



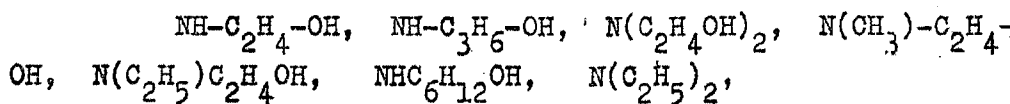
donde X_3 significa un resto ω -hidroxialquilo con 1 a 6 átomos de carbono y X_4 , Y_3 e Y_4 significan hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo ó C_1-C_6 - ω -hidroxialquilo, bajo la condición de que como mínimo uno de los restos X_4 , Y_3 e Y_4 sea un resto ω -hidroxialquilo.

5

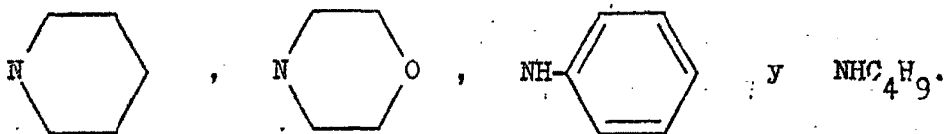


son por ejemplo:

10



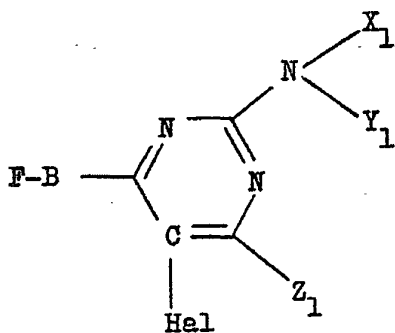
15



B significa preferentemente NH.

Los colorantes de fórmula (I) sólo son en parte conocidos, Otro objeto de la invención son, por lo tanto, los colorantes de fórmula

20



25

(2)

donde F, B, Hal, X_1 , Y_1 y Z_1 tienen los significados antes indicados.

30

Los colorantes (2) son adecuados, además de para el procedimiento según la presente invención para colorear resinas de poliuretano, también para teñir, y estampar poliésteres y poliamidas según los procedimientos de teñido y estampación usuales a partir de dispersión acuosa u orgánica o de solución orgánica.

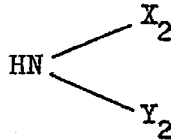
Los colorantes de fórmula (I) se obtienen haciendo reaccionar un colorante adecuado que contiene grupos hidroxilo, preferentemente grupos amino, o un producto de colorante intermedio correspondiente en forma en sí conocida con cloruro cianúrico o una tetrahalogenopirimidina, por ejemplo, trifluorcloropirimidina. A continuación se sustituyen los dos átomos de cloro del cloruro cianúrico que quedan, o bien los correspondientes átomos de halógeno de la tetrahalogenopirimidina en forma conocida por $-NX_1Y_1$ o bien $-Z_1$.

La distinta sustitución de los átomos de cloro o bien de halógeno es posible debido a la distinta reactividad de los mismos. Asimismo se obtienen los colorantes de fórmula (I) efectuando primero la reacción del cloruro cianúrico, o bien de la tetrahalogenopirimidina, con los compuestos $-NHX_1Y_1$ y HZ_1 y después la reacción con el colorante que contiene grupos hidroxilo o grupos amino o el producto de colorante intermedio.

Al emplear un producto de colorante intermedio se realiza a continuación la última etapa de reacción en sí conocida para la formación del colorante.

Compuestos HZ_1 adecuados son, por ejemplo: metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-hexanol, isopropanol, sec.butanol, n-octanol, n-dodecanol, etilenglicol, butanodiol-1,4, hexandiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol,

así como los compuestos de fórmula:

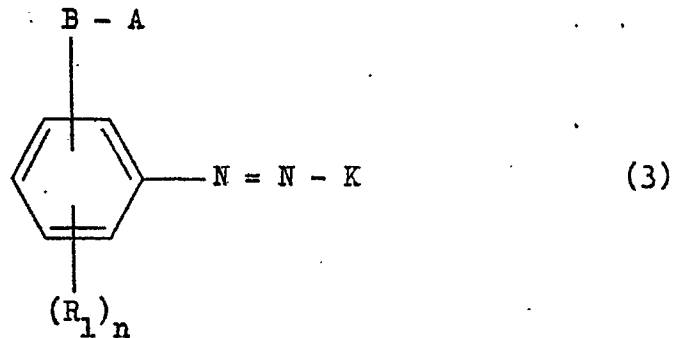


Compuestos HNX_1Y_1 ó bien HNX_2Y_2 adecuados son, por ejemplo: metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, etanolamina, N-metiletanolamina, ω -hidroxihexilamina, dodecilamina, n-octilamina, 2-(β -hidroxi-etoxi)-etilamina, n-butylamina, morfolina, piperidina, anilina, bencilamina, propenilamina, ω -hidroxibutilamina, bis-(ω -hidroxibutilamina), propanolamina, N-etiletanolamina,

10

Preferentemente se emplean para el procedimiento de la presente invención los colorantes de fórmula:

15



25

donde R_1 significa hidrógeno ó un sustituyente no iónico, K significa el resto de un componente de copulación y n representa un número de 1 - 4, preferentemente, 1 - 2, y B y A tienen el significado indicado para la fórmula (I).

Bajo sustituyentes no iónicos se entienden, dentro del margen de esta invención, los grupos que no hacen solu-

30

ble en agua, usuales en la química de los colorantes; como ejemplos sean mencionados CF_3 , F, Br, Cl, CN, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -hidroxialcoxi, carbamoilo, sulfamoilo, C_1-C_4 -alcoxicarbonilo, C_1-C_4 -alquilsulfonilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilamino, C_1-C_4 -alquilamino, C_2-C_8 -dialquilamino.

Restos K adecuados son, por ejemplo:

a) Los restos de compuestos hidroxí aromáticos mono- ó dinucleares, estando el grupo hidroxí en la posición o ó p con respecto al puente azóico. Como ejemplos sean mencionados los restos hidroxibenceno, en caso dado sustituidos, hidroxinaftalenos, hidroxidifenileno, hidroxiquinolinas, hidroxiquinolinas, hidroxiquinoxalinas, hidroxiquinazolininas, ó hidroxicinolininas. El grupo oxi puede estar también alquilado, hidroxialquilado ó acilado.

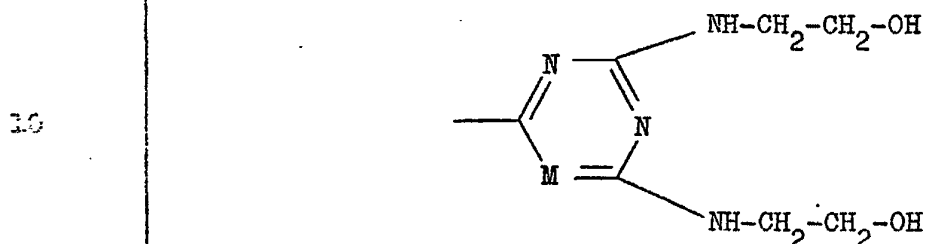
Colorantes especialmente preferentes son aquellos de fórmula (3) donde K significa el resto de un hidroxibenceno, en caso dado sustituido por F, Cl, Br, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, amino, C_1-C_4 -alquilamino, C_2-C_8 -dialquilamino, fenilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilamino, ó formilamino. Colorantes de la clase mencionada se describen, por ejemplo, en las patentes suizas 344.150, 344.151, 344.152 y 340.927.

El grupo oxi puede estar alquilado ó bien hidroxialquilado por grupos C_1-C_4 -alquilo ó bien C_1-C_4 -hidroxialquilo. Agentes de alquilación adecuados son los haluros alquílicos, tales como bromuro butílico, ioduro metílico, ó los sulfatos dialquílicos, tales como sulfato dimetílico y sulfato dietílico. La hidroxialquilación se logra mediante reacción del grupo OH fenólico con epóxidos tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, pudiendose pre-

sentar también una adición múltiple e introducirse grupos polioxialquileno, por ejemplo, por adición de 2 a 5 moles de óxido etilénico.

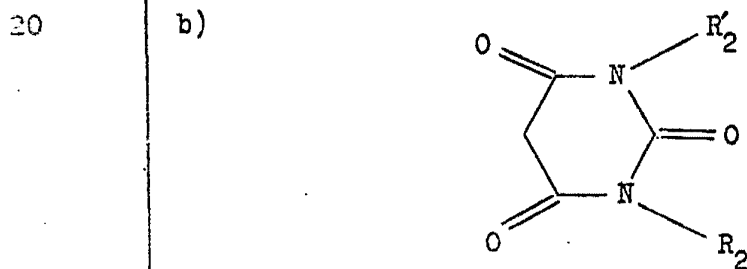
5 Agentes de acilación adecuados son, por ejemplo, el benceno- y toluenosulfocloruro.

Tienen muy especial preferencia los colorantes donde B significa NH, A significa:



15 M significa C-Cl ó N y K significa un resto fenol ó C₁-C₄-alquilofenol, que pueden estar alquilados ó hidroxialquilados como anteriormente descrito.

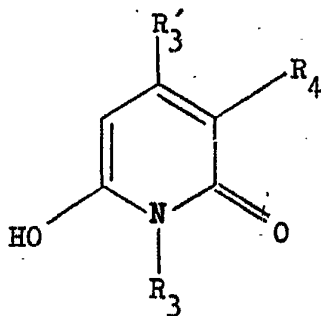
Otros colorantes especialmente adecuados para el procedimiento de la presente invención, dentro del margen de la fórmula (3), son aquellos en los cuales K tiene el significado siguiente:



25 donde R₂ y R'₂ significan H ó C₁-C₄-alquilo;

c)

5

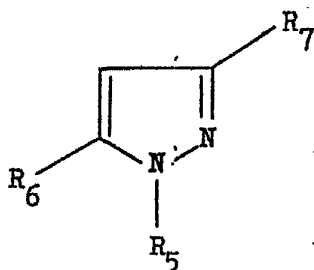


10

donde R_3 y R_3' significan H, C_1 - C_4 -alquilo ó fenilo en caso dado sustituido y R_4 significa H, CN, ó C_1 - C_4 -alcoxicarbonilo;

d)

15



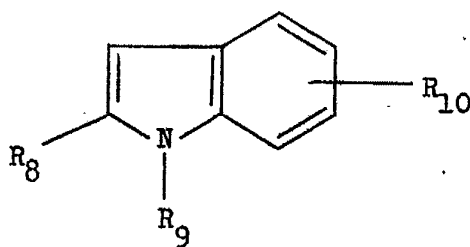
20

donde R_5 significa hidrógeno, C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -hidroxialquilo, cianacetilo, ciclohexilo, fenilo, en caso dado sustituido por CH_3 , OCH_3 , halógeno, $CONH_2$ ó $SONH_2$, R_6 significa hidróxi, amino, R_7 significa hidrógeno, alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, fenilo, tolilo, NH_2 , C_1 - C_4 -alcoxicarbonilo, CN ó $CONH_2$ ó $CONHR_4'$ ($R_4' = C_1$ - C_4 -alquilo), C_1 - C_4 -alquilo ó -dialquilamino, C_1 - C_4 -alquilcarbonilamino ó benzoilamino, en caso dado sustituido por Cl, Br, CH_3 ú OCH_3 ;

25

e)

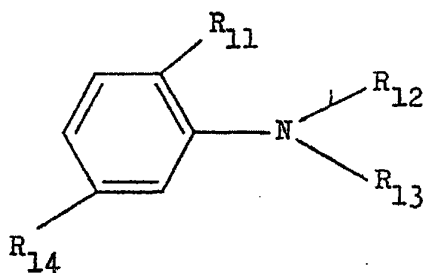
30



donde R_8 significa alquilo con 1 - 4 átomos de carbono ó fenilo en caso dado sustituido, R_9 significa hidrógeno ó alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, R_{10} significa hidrógeno, ciano, halógeno, alquilo con 1 - 4 átomos de carbono ó alcoxi con

5

f)



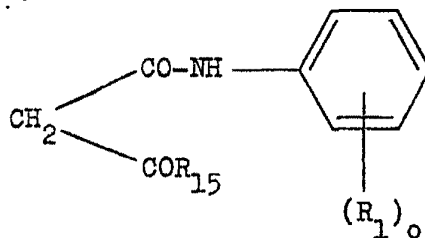
10

donde R_{11} significa hidrógeno, halógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, fenoxi, R_{12} y R_{13} significan hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo en caso dado preferentemente sustituido una vez por OH, CN, halógeno, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alcoxycarbonilo, C_1-C_4 -alcoxycarbonilo ó C_1-C_4 -alquilcarbonilo, R_{14} significa hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, alcoxi con 1 - 4 átomos de carbono, carbamoilamino, sulfonylamino, trifluormetilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilamino, fenilcarbonilamino, en caso dado sustituido, ó C_1-C_4 -hidroxialquilcarbonilamino;

15

20

g)



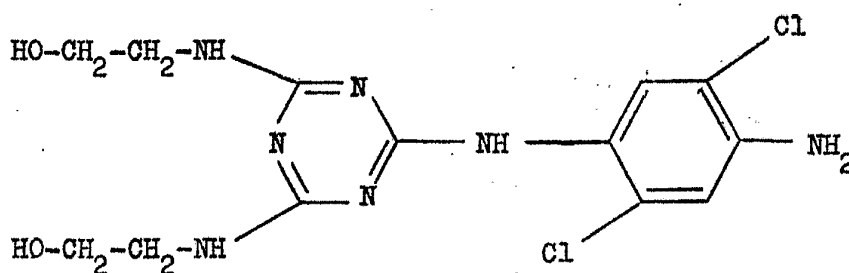
25

30

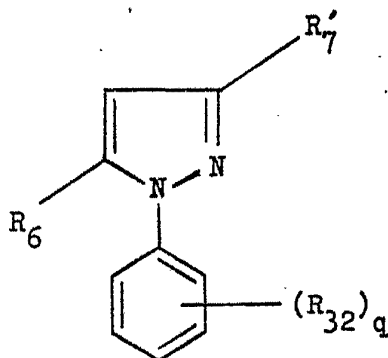
donde R_{15} significa C_1-C_4 -alquilo y o representa 1 a 5 y R_1

tiene el significado arriba indicado.

Colorantes preferentes son aquellos con:

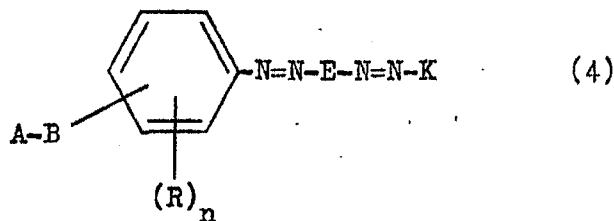


10 como componente diazónico con M = C-Cl ó N, y



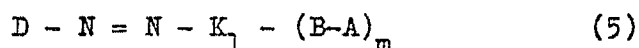
20 como componente de copulación, donde R₇ significa CH₃, CN, CONH₂, C₁-C₄-alcoxicarbonilo, NH₂, acetilamino, benzoilamino, ó C₁-C₄-alquilamino, R₃₂ significa cloro ó metilo y q representa 0, 1 ó 2.

25 Otros colorantes adecuados son, por ejemplo, los colorantes poliazónicos de fórmula (4):



donde E significa un resto fenileno ó naftileno, en caso da-
do sustituido por C₁-C₄-alquilo ó C₁-C₄-alcoxi y A, B, R, n
y K tienen los significados anteriormente indicados.

Otro grupo de colorantes preferentes dentro del
margen de la fórmula (I) corresponde a la fórmula:

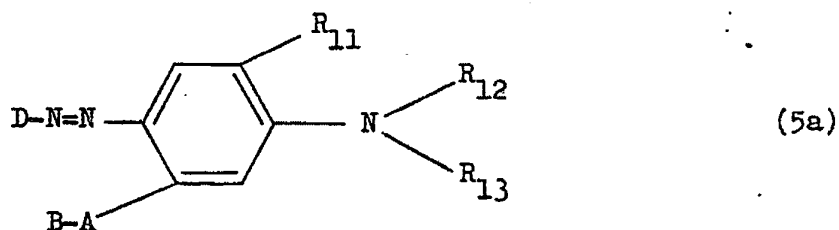


donde D significa el resto de un componente diazónico carbo-
cíclico ó heterocíclico, K₁ significa el resto de un compo-
nente de copulación, m representa 1 ó 2 y B y A tienen los
significados indicados.

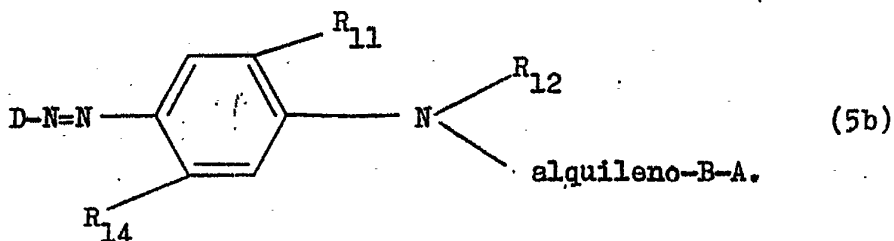
Restos D adecuados son, por ejemplo, aquellos de
la serie benceno, naftaleno, tetrahidronaftaleno, tiazol,
tiadiazol, triazol y benzotiazol.

Restos K₁ adecuados son, por ejemplo, aquellos de
la serie hidroxibenceno, aminobenceno, aminonaftalina, 5-hi-
droxipirazol, 5-aminopirazol y acetoacetoestearilido.

Dentro de los colorantes de fórmula (5) son a su
vez preferentes aquellos colorantes que corresponden a la si-
guientes fórmulas:

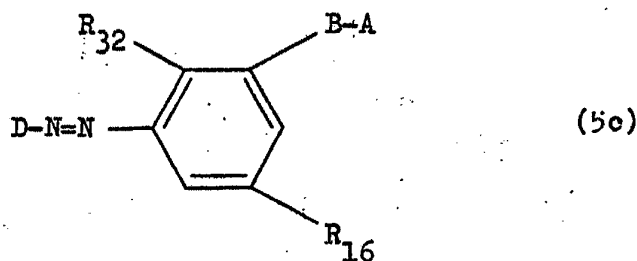


donde D, B, A, R₁₁, R₁₂ y R₁₃ tienen los significados indica-
dos (patente US 3.658.783);



donde D, B, A, R_{11} , R_{12} y R_{14} tienen los significados y "alquileno" significa un grupo alquileno con 1 - 4 átomos de carbono;

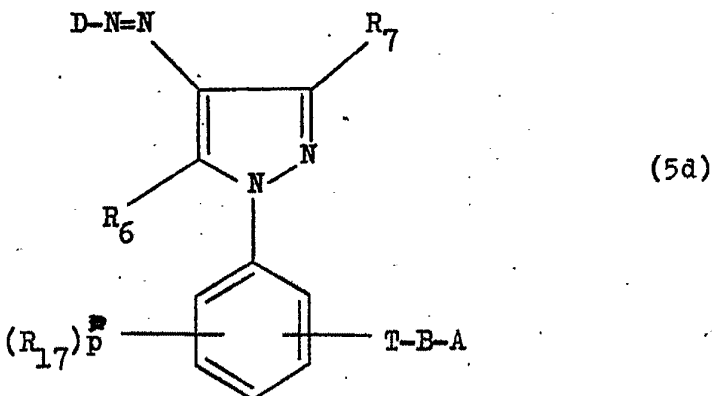
10



15

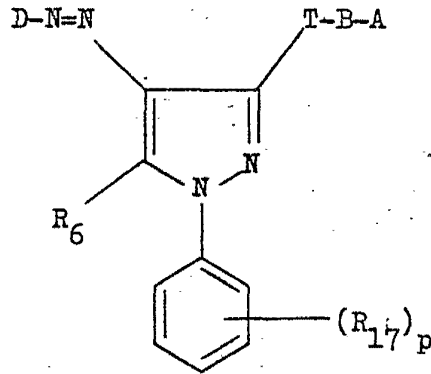
donde R_{32} significa hidrógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -hidroxi alquilo, R_{16} significa halógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi ó acetilamino y D, B y A tienen los significados arriba indicados;

20



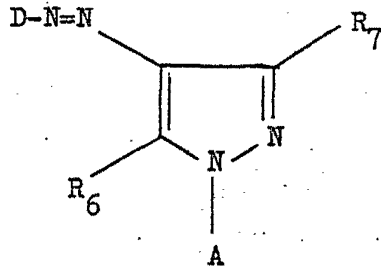
25

5



(5e)

10



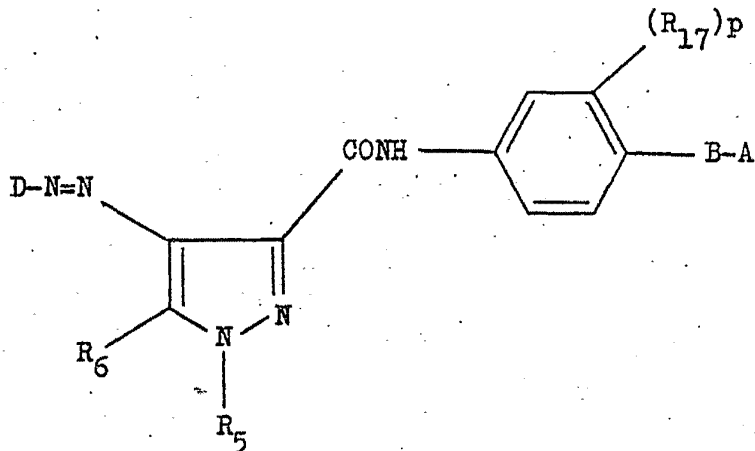
(5f)

15

donde A, B, D, R₆ y R₇ tienen los significados indicados, p representa un número de 1 a 4, R₁₇ significa H, halógeno, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi, CONH₂, SO₂NH₂, C₁-C₄-alquilcarbamilamino, C₁-C₄-alquilamino ó C₂-C₈-dialquilamino y T representa un enlace directo ó significa -CO-, -SO₂ (patentes US 3.320.232 y 3.471.467);

20

25

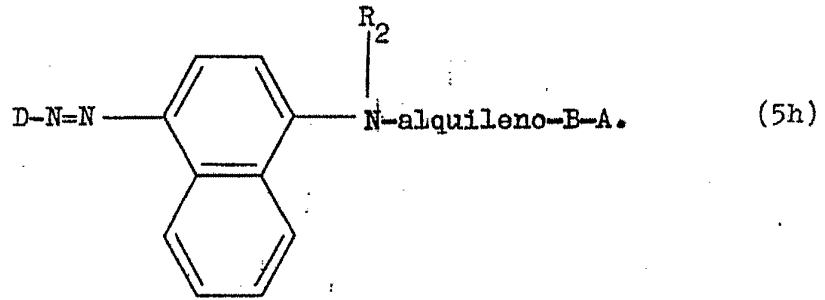


(5g)

30

donde A, B, p, D, R₆, R₅ y R₁₇ tienen los significados indicados;

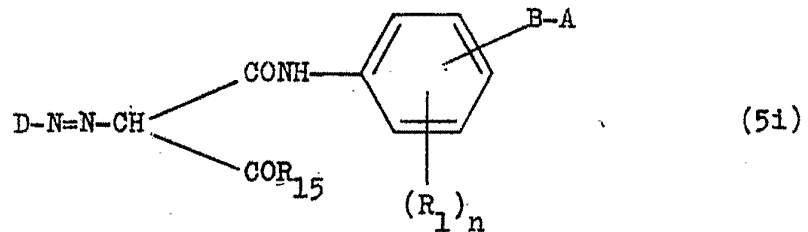
5



10

donde A, B, D, R₂ y "alquileno" tienen los significados indicados, así como:

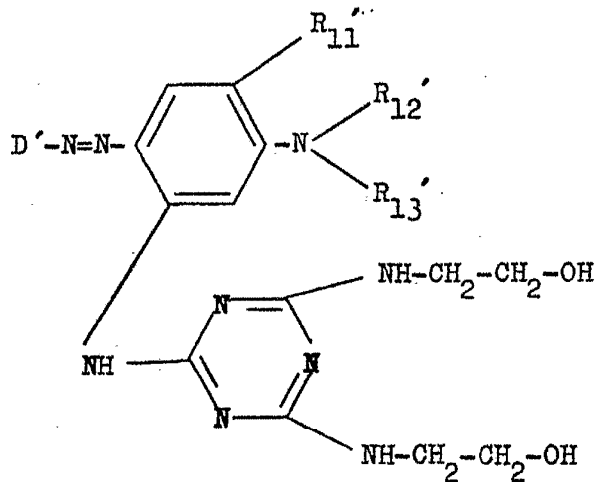
15



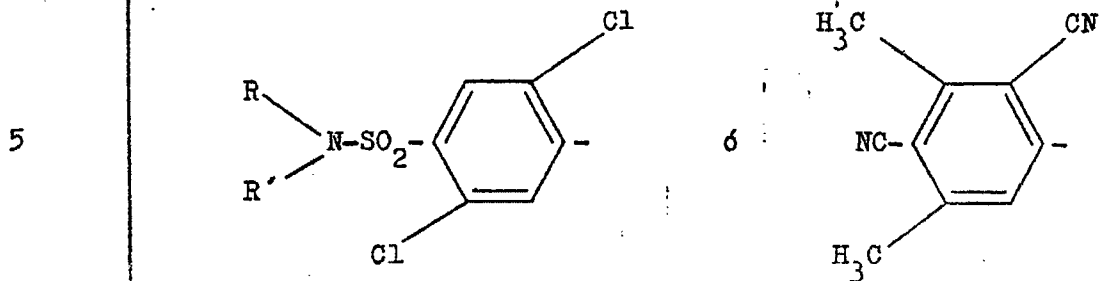
20

donde A, B, D, n, R₁ y R₁₅ tienen los significados indicados. Especialmente preferentes son los colorantes de fórmula:

25

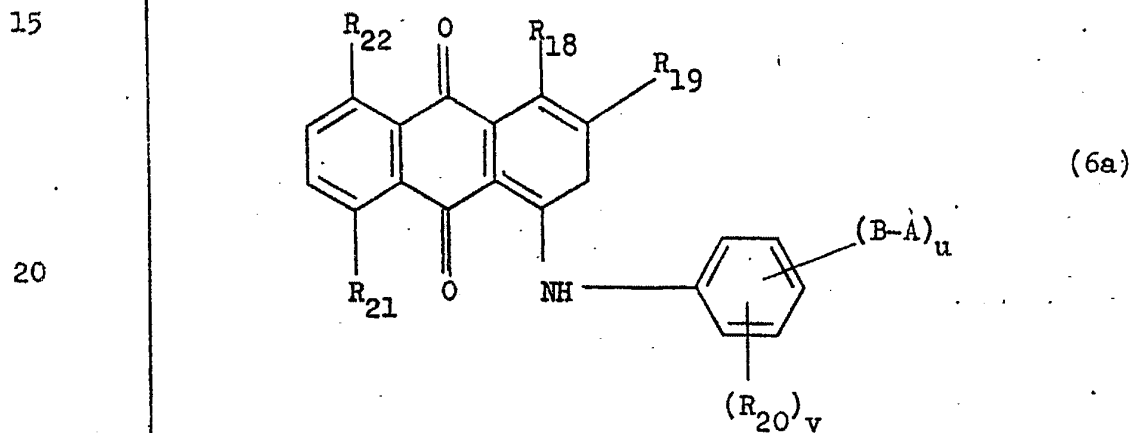


donde D' significa:



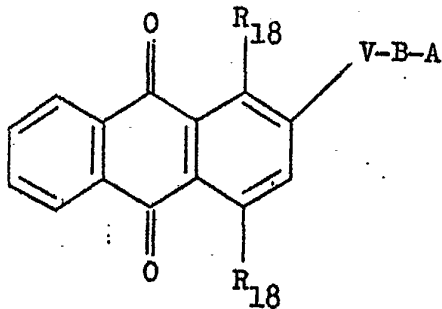
10 R y R' significan hidrógeno ó metilo, R₁₁' significa hidrógeno, metoxi ó etoxi, R₁₂' y R₁₃' significan hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, hidroxietilo, cianetilo, halógeno-C₁-C₄-alquilo ó C₁-C₄-alquilcarboniloxietilo.

Colorantes antraquinónicos, dentro del margen de la fórmula (I), corresponden a las fórmulas:



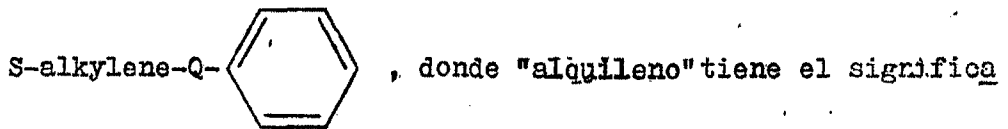
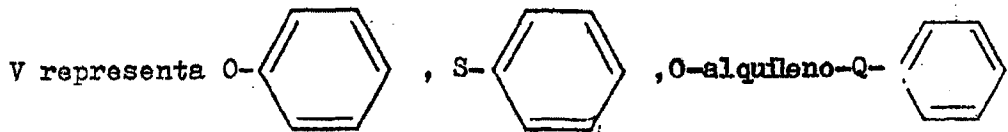
25 donde A y B tienen los significados indicados, R₁₈ significa H, OH, ó NH₂, R₁₉ significa H, halógeno, especialmente Cl, Br, I, ó fenoxi, en caso dado sustituido por Cl ú OH, R₂₀ significa H, Cl, Br ó OCH₃, R₂₁ significa H, OH ó NH₂, R₂₂ significa H, OH ó NH₂, u representa 1 - 2 y v representa 1 - 4 (patentes británicas 960.235, 948.007 y publicaciones

alemanas 1.419.780, 1.288.788 y 1.212.610);

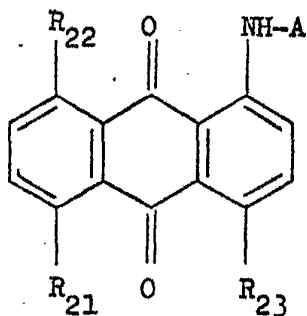


(6b)

donde A, B y R₁₈ tienen los significados arriba indicados, y

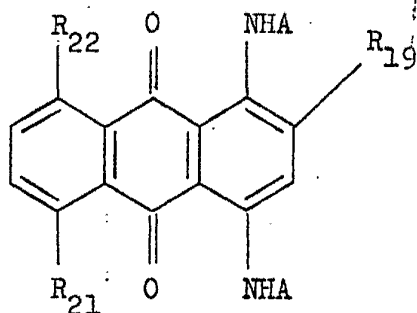


do anteriormente indicado y Q representa un enlace directo, O ó S;



(6c)

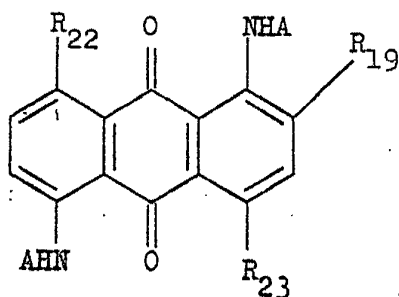
donde A, R₂₁ y R₂₂ tienen los significados indicados y R₂₃ significa H, OH, C₁-C₄-alcoxi ó anilino;



(6d)

5

donde A, R₁₉, R₂₁ y R₂₂ tienen los significados indicados, y



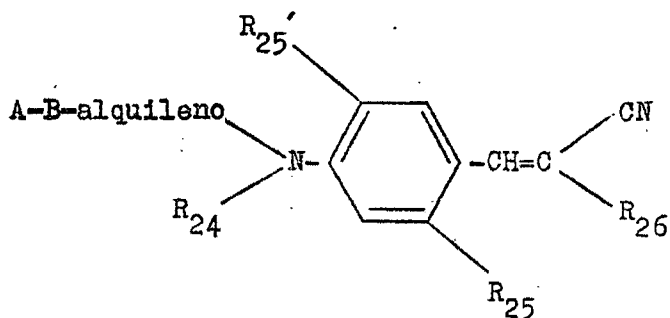
(6e)

10

donde A, R₁₉, R₂₂ y R₂₃ tienen los significados de arriba.

15

Colorantes de metinina adecuados, dentro del margen de la fórmula (I), corresponden a las fórmulas:



(7a)

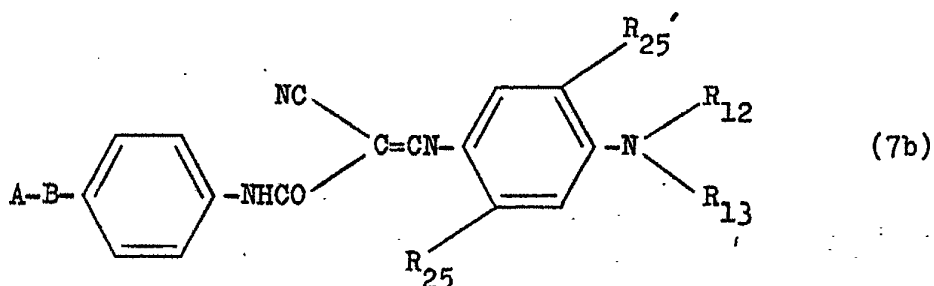
20

donde R₂₄ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alquilo sustituido por halógeno, ciano, hidroxilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alcoxicarbonilo ó C₁-C₄-alquilcarbonilo, R₂₅ y R_{25'} sig-

25

nifican hidrógeno, halógeno, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi, R₂₆ significa C₁-C₄-alquilsulfonilo, carbamilo, C₁-C₄-alcoxi carbonilo y preferentemente ciano, y A, B y "alquileno" tienen los significados indicados, y

5



10

donde A, B, R₁₂, R₁₃ y R₂₅ tienen los significados indicados.

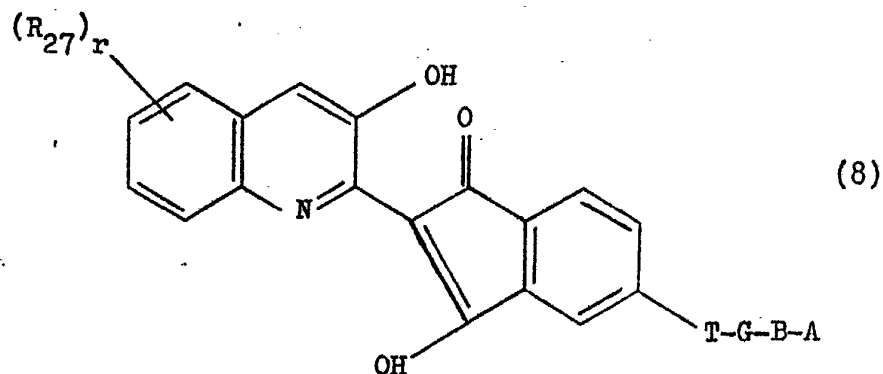
15

Colorantes de bisestirilo adecuados son aquellos en los cuales dos moléculas de colorante de monoestirilo, que pueden ser iguales ó distintas entre sí, se enlazan entre sí a través de un resto R₂₄ hidroxil-sustituído, R₁₂ ó R₁₃ a través de un cloruro ó anhídrido de ácido polivalente, por ejemplo, fosgeno, cloruro cianúrico ó dicloruro de ácido tereftálico, ó de un isocianato, por ejemplo, hexametilendiisocianato ó difenilmetandiisocianato.

20

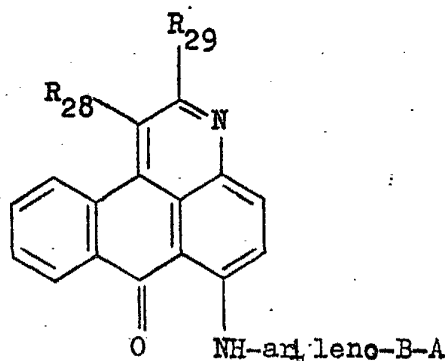
Colorantes de quinoftalona adecuados dentro del margen de la fórmula (I) corresponden a la fórmula:

25

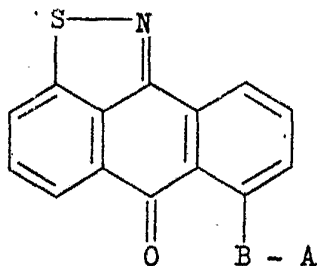


donde A, B, T y "arileno" tienen el significado indicado, R_{27} significa halógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alquilcarbonilamino, formilamino, benzoilamino, r representa 0 - 4, preferentemente 0 - 2 y G significa C_1-C_4 -alquile no, en caso dado sustituido por R_1 , especialmente por 1 ó 2 átomos de halógeno ó restos metoxi, ó fenileno, que están enlazados directamente ó a través de NH ú O con B, y donde dos restos R_{27} pueden formar en caso dado los miembros restantes de un anillo bencénico.

Otros colorantes adecuados dentro del margen de la fórmula (I) corresponden a las fórmulas:



donde R_{28} significa C_1-C_4 -alcoxycarbonilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilo ó benzoilo, R_{29} significa hidroxilo, C_1-C_4 -alquilo ó fenilo, en caso dado sustituido por halógeno, NO_2 , CN, CF_3 , $CONH_2$, SO_2NH_2 , C_1-C_4 -alquilo y/ó C_1-C_4 -alcoxi, y "arileno" significa fenileno, en caso dado sustituido por halógeno, C_1-C_4 -alquilo ó C_1-C_4 -alcoxi y A y B tienen los significados arriba indicados;



(10)

5

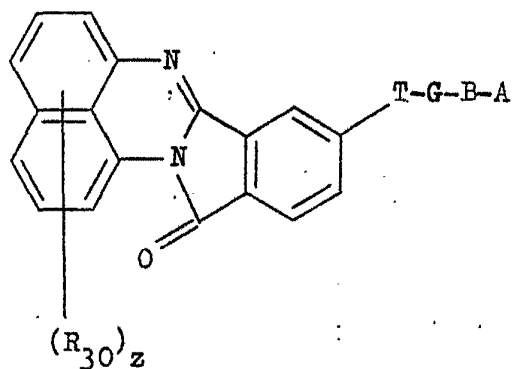
donde B y A tienen los significados indicados;



(11)

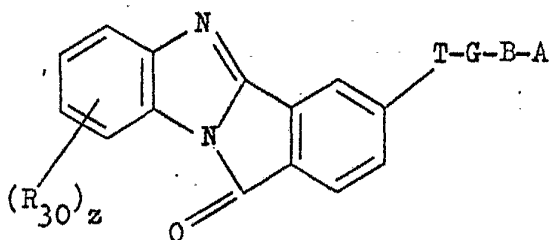
donde L significa un grupo ftaloperinon-, naftaloperinon-,
benzoilenbenzimidazol ó naftoilenbenzimidazol, en caso dado
sustituído por halógeno y T, G, B y A tienen los significados
indicados, especialmente aquellos de fórmulas:

10



(11a)

15

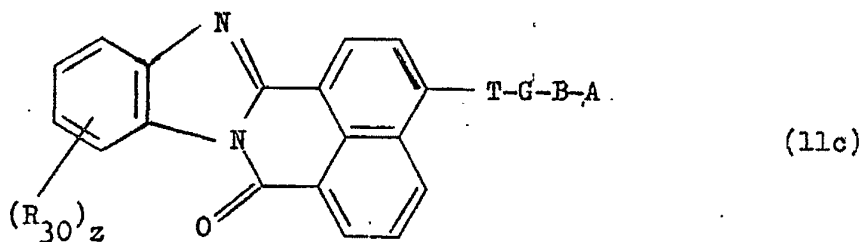


(11b)

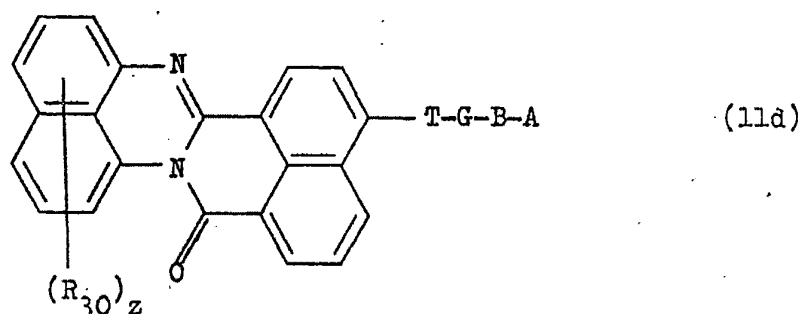
20

25

5



10

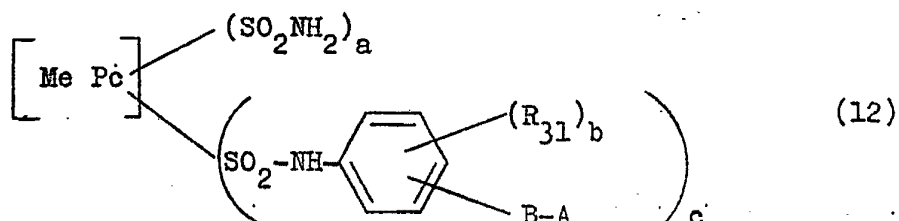


donde R_{30} significa halógeno y z representa 0 a 2 y T, G, B y A tienen los significados arriba indicados.

15

Además son adecuados los colorantes ftalocianínicos de fórmula:

20



25

donde A y B tienen los significados indicados, Me significa Cu, Ni, Co, a representa 0 a 3, preferentemente 2, b representa 1 a 4, c representa 1 a 4, preferentemente 1, y R_{31} significa H, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, halógeno, carbamoilo, sulfamoilo.

Las resinas de poliuretano a teñir por el procedi-

miento de la presente invención se pueden emplear para las mas distintas finalidades, por ejemplo, como productos prensados, láminas, fibras, lacas y materiales de revestimiento.

Los poliuretanos pueden contener, adicionalmente a los grupos uretano característicos, en la macromolécula, otros grupos funcionales, tales como amidas, úrea ó carbodiimidias.

El procedimiento de la presente invención se efectúa agregando el colorante de fórmula (I) en una forma adecuada al componente poliol, ó poliisocianato, ó a la mezcla de reacción antes ó durante la formación del poliuretano. La ulterior reacción se realiza en la forma usual, es decir, en la forma empleada para las resinas de poliuretano sin colorear. Detalles se encuentran en la literatura técnica relevante.

Los colorantes se pueden agregar libres de disolventes, como polvos de colorante, pero preferentemente se agregan como soluciones ó dispersiones en un disolvente ó agente de dispersión adecuado.

Para la obtención de materiales espumados ha demostrado ser adecuado el empleo de soluciones ó dispersiones en líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, por ejemplo, ésteres alifáticos ó aromáticos del ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido ftálico ó ácido adípico, tales como difenil isopropil-, difenilcresil-, difeniloctil-, tricloroetil- y tributilfosfato ó dioctil-, butilbencil- y dibutilftalato ó dioctil- y octilbenciladipato, ó lactonas, por ejemplo, butirolactona, alcoholes, especialmente polialcoholes líquidos, tales como octaetilenglicol y los productos de condensación de ácido adípico y butandiol-1,3 ó propilenglicol-1,2, ceto

nas ó éteres, con puntos de ebullición superiores a 180° C. y presiones de vapor inferiores a 1 mbar a 20° C.

Los materiales espumados de poliuretano, coloreados de esta manera, pueden ser tanto espumas blandas, semi-duras ó duras, ó también las así llamadas espumas integrales de poliuretano.

Los termoplásticos de poliuretano coloreados con los colorantes según la presente invención, y que se pueden emplear para la obtención de productos moldeados por moldeo por inyección, extrusión ó calandrado, se obtienen agregando el colorante disuelto, ó dispersado en un poliol, ó en un diol empleado como agente prolongador de cadena, a la mezcla de reacción, ó a uno de los componentes, preferentemente al compuesto poliol.

Como polioles entran en consideración tanto los poliésteres que contienen grupos hidroxilo, especialmente los productos de reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes, como también los poliéteres que contienen grupos hidroxilo, en especial los productos de adición de óxido etilénico, óxido propilénico, óxido estirénico ó epiclorohidrina con agua, alcoholes ó aminas, preferentemente con dialcoholes.

Dioles que actúan como agentes prolongadores de cadena son, por ejemplo, dietilenglicol, butandiol, hexandiol, octandiol y hidroquinon- β -dihidroxietiléter.

Si para la preparación del poliuretano termoplástico se emplean monoalcoholes ó monoaminas, entonces el colorante se puede dispersar ó disolver en estos reactivos. Monoalcoholes adecuados son, por ejemplo, hexanol, octanol, alcohol nonílico e isooctanol.

Los colorantes (I) son asimismo adecuados para el teñido de sistemas de poliuretano para el recubrimiento de textiles. Los poliuretanos teñidos se pueden emplear aquí como polvos, soluciones ó dispersiones. Detalles sobre la química y la aplicación industrial se encuentran en la literatura técnica, por ejemplo, Mellian's Textilberichte 53, 1272-1277 (1.972); 52, 1094-1099 (1.971); 51, 1213-1317 (1.970).

En los polvos de revestimiento, el colorante a emplear según la presente invención se dispersa en el componente polioliol antes de preparar el prepolímero por reacción del polioliol con un diisocianato, y este prepolímero se hace reaccionar entonces con una diamina en la última etapa del procedimiento, siendo acompañada la reacción por una prolongación de cadena para producir un polvo de poliuretano termoplástico, coloreado y fluido.

Si el colorante se ha de emplear en solución ó en dispersión acuosa de un compuesto de revestimiento de poliuretano de un sólo componente, éster se agrega fácilmente al componente polioliol empleado para la preparación del poliuretano y se incorpora así en la molécula de poliuretano durante la reacción con el diisocianato. En las masas de recubrimiento textil de poliuretano de dos componentes el colorante se puede mezclar, bien con el poliuretano reticulable, ó bien con el poliuretano reticulable, ó como pasta dispersada en un medio adecuado, por ejemplo, en una solución de un poliéster-poliuretano en metiletilglicol/tolueno, en cuyo caso el colorante se incorpora en la molécula en la última etapa de reacción, consistente en la reacción con un diisocianato.

Los elastómeros de poliuretano, de los cuales se pueden obtener filamentos elastómeros según los procedimien-

tos usuales, se pueden teñir con los colorantes de fórmula (I).

5 Para esta finalidad, el colorante se reparte finamente en el componente dihidroxilo antes de que por reacción con un diisocianato se prepare un prepolímero, conteniendo grupos NCO, en los cuales el colorante se fija químicamente.

10 Por reacción del prepolímero en solución con una diamina, empleada como agente prolongador de cadena, se obtiene una solución de elastómero de poliuretano que, según el procedimiento de hilado en húmedo ó en seco, se hila a filamentos, ó que también por aplicación de la solución elastómera sobre placas de vidrio y secado durante unos 30 minutos a 70° C. y 45 minutos a 100° C., se puede elaborar a películas.

15 Detalles sobre la obtención de soluciones de elastómeros de poliuretano se encuentran, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 1.962.602.

20 El teñido de las lacas de poliuretano con los colorantes de fórmula (I) se efectúa preferentemente disolviendo el colorante en la solución que contiene el componente poliisocianato y poliol. Después se aplica la laca coloreada sobre la superficie que se desee lacar y se cocura, por ejemplo, durante 30 minutos a 180° C. El colorante se fija muy firmemente y se puede sobrelacar y es sólido al sangrado.

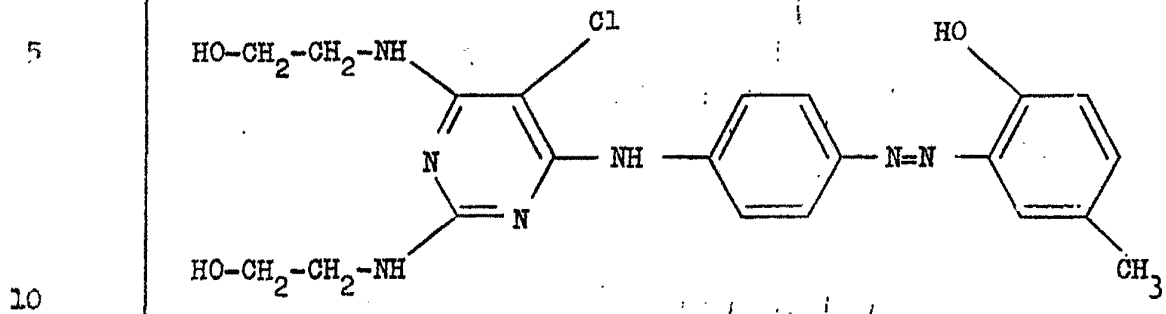
25 Los colorantes se emplean, en todas las aplicaciones, convenientemente en una concentración de 0,005 - 0,2 %, preferentemente 0,05 - 0,1 %, referido al componente poliol.

30 Según la presente invención se obtienen materiales sintéticos de poliuretano para los mas diversos fines de aplicación y teñidos en las mas diversas tonalidades de co-

lor que se caracterizan por un nivel de solidesces muy bueno.

Ejemplo 1

a) Una mezcla compuesta de 10,0 % del colorante de fórmula:



15

20

13,5 % de butilbencilftalato y 76,5 % de un producto de condensación de ácido adípico y propilenglicol-(1,2), con un índice de hidroxilo de 112 - 113 y un índice de acidez de 0,31, se homogeniza por agitación y después se moltura en un molino agitador comercial, de trabajo continuo, conteniendo como elementos molturadores bolas de vidrio de 0,3 - 0,4 mm. de diámetro y con un árbol provisto de discos circulares, planos, que giran a una velocidad de 100 r.p.m. La molturación se continúa hasta que el colorante se haya reducido a partículas inferiores a 1 - 2 μ .

25

Para la preparación de un material espumado de poliuretano de color azul se alimentan 0,5 % en peso de la dispersión del colorante, a través de una bomba de dosificación, a la cámara mezcladora del aparato formador de espuma, según la patente alemana 901.471. Después de una mezcla íntima de los componentes de la reacción (las recetas para una espuma de poliéter y de poliéster se describen en los párrafos a

continuación) se obtiene un material espumado, teñido igualmente en amarillo intenso, con un tamaño de poros uniforme, que se caracteriza por una buena solidez a la luz y solidez al sangrado.

5 b) Una espuma de poliéster se prepara de 100 g. de un poliéster trifuncional convencional (índice OH 35) que se ha preparado de trimetilolpropano, óxido propilénico y óxido etilénico, 4 g. de agua, 0,8 g. de un copolímero de bloque de polisiloxano-polialquileno, como estabilizador, 0,12 g. de trietilendiamina, como catalizador, 0,16 g. de octoato de estaño y toluilendiisocianato, en una cantidad estequiométrica con respecto al poliéster y el agua empleados.

10 c) Para la obtención de una espuma de poliéster se emplean los siguientes componentes: 100 g. de poliéster, preparado de ácido adípico y dietilenglicol (índice OH 50), 4 g. de agua, 1,4 g. de N-metil-morfoliná, como catalizador, 1,5 g. de un emulsionante, compuesto de un producto de adición de óxido etilénico a una mezcla de alcoholes superiores y que tiene un peso molecular medio de 1.100 y un índice OH de 52, 3,8 g. de un aceite de castor sulfonado, 0,2 g. de aceite de parafina y toluilendiisocianato, en una cantidad estequiométrica con respecto a la cantidad de poliéster y agua empleadas.

Ejemplo 2

25 Como en el ejemplo 1 se preparan dispersiones de colorante en las cuales el producto de adición de ácido adípico-propilenglicol se sustituye por un poli-dipropilenglicol adipato con un índice OH de 110 - 111 y un índice de acidez de 0,2 , ó por un producto de condensación de ácido adípico

y butandiol-(1,3) con un índice OH de 114 y un índice de acidez de 0,36.

También con estas dispersiones de colorante se obtienen espumas de éter y de éster amarillo intenso, con excelentes solideces.

Ejemplo 3

a) Una pasta de colorante amarillo de 20 g. del colorante mencionado en el ejemplo 1 y 80 g. de un poliéster, obtenido por reacción de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de óxido etilénico, y que tiene un índice OH de 550, se prepara como sigue:

En un amasador de dispersión se amasa el colorante con una cantidad tal del poliéster arriba mencionado, de manera que se obtenga una masa tenaz, amasable (por 1 g. de colorante se emplean para ello unos 0,4 g. de poliéster). Después de un tiempo de amasamiento de 10 minutos, la masa se diluye bajo continuo amasamiento, muy lentamente, con la restante cantidad de poliéster. Se obtiene una pasta de colorante que se emplea para el teñido de espuma integral de poliuretano duro.

b) 100 g. de una mezcla de polirol del índice OH 495 y una viscosidad de 1.150 cP a 25° C., compuesta de 80 g. de poliéster del índice OH 550, obtenido por adición de óxido etilénico a trimetilolpropano, y 20 g. de un poliéster del índice OH 370, obtenido por reacción de 1 mol de ácido adípico, 2,6 moles de anhídrido ftálico, 1,3 moles de ácido oléico y 6,9 moles de trimetilolpropano, se mezclan con 1 g. de un copolímero de bloque de polisiloxano-óxido polialquilénico, como estabilizador de la espuma, 0,5 g. de tetrametilgua

5 nidina, como catalizador, 5 g. de monofluortriclorometano, como agente de propulsión, y 5 g. del preparado de colorante anteriormente descrito. La mezcla se alimenta a un aparato mezclador-dosificador de dos componentes y allí se mezcla, para la obtención de la mezcla de reacción a espumar, con 155 g. de un poliisocianato que se ha obtenido por fosgenación de condensados de anilina-formaldehído y ulterior reacción con un diol del índice OH 480, que tiene una viscosidad de 130 cP a 25° C. y un contenido en NCO de un 28 % en peso, e inmediatamente se introduce en un molde de metal calentado a 60° C. Después de 7 minutos se puede retirar del molde la pieza moldeada, teñida de amarillo, de material espumado integral de poliuretano, con un peso específico en bruto de 10 0,6 g/cm³. Comparado con una pieza moldeada en bryto, sin teñir, se aprecia que no han disminuído las propiedades mecánicas de la pieza teñida (módulo de elasticidad, resistencia a la flexión, alargamiento a la rotura, resistencia al impacto, estabilidad de forma bajo calor, etc.). 15

Ejemplo 4

20 100 g. de un poliéster de etandiol-butandiol-ácido adípico del peso molecular 2.000 (índice OH 56) se agitan con una pasta de 0,1 g. del colorante descrito en el ejemplo 1 y 22 g. de butandiol-1,4, así como 1,2 g. de n-octanol (0,037 moles, referido al butandiol-1,4). Se agregan aún 0,3 25 g. de amida estearílica y 1 g. de estabilizador (2,6,2',6'-tétraisopropildifenil-carbodiimida), la mezcla se calienta bajo agitación a 90° C. y bajo fuerte agitación se mezcla a 60° C. con cantidades equivalentes de 4,4-difenilmetandiisocianato (74,6 g., referido a la totalidad de OH). A continua

ción se vierte la mezcla sobre chapas, el producto solidificado se gramula y se pulveriza.

Se obtiene una pieza moldeada de poliuretano-elastómero teñida de amarillo.

5

Ejemplo 5

a) 482,5 g. de hexandiolpolicarbonato del peso molecular 1.050 se deshidratan a 125° C. y 14 Torr, a 120° C. se agregan 3,4 g. del colorante descrito en el ejemplo 1, se agita durante 10 minutos y se deja enfriar a 100° C., se agregan 76,0 g. de 1,6-diisocianato hexano y se mantiene durante 1 hora a 100° C.

Después se enfría a 60° C., se vierten 4,0 g. de N-metildietanolamina y 169,5 g. de acetona y se mantiene durante 3 horas a 60° C. Después de enfriar mas a 50° C. se agregan 3,1 cc. de sulfato dimetilico en 400 g. de acetona y se sigue agitando durante 20 minutos.

Se obtienen 737 g. de una solución al 50 % de prepolímero en acetona, con un contenido en NCO de un 1,1 %; 743 g. de este prepolímero se mezclan bajo buena agitación a 45° C. con 165 g. de solución l-n de propilendiámina en agua y 578 g. de agua destilada.

La acetona se separa por destilación, el residuo se lava con agua, se pasa a través de un tamiz de 0,5 mm., se separa por succión y se seca.

Se obtiene un polvo de poliuretano termoplástico, fluido, amarillo, con un punto de fusión de 135° C., que se emplea para recubrimientos de textiles.

b) El polvo anteriormente descrito (partículas esféricas con un diámetro medio de 43 μ) se aplica con rasqueta

sobre un papel separador en un espesor de aplicación de 100 g/m^2 y, después, se expone, en un canal de toberas de 12 m. de longitud, a una velocidad de banda de 1,5 m., a una temperatura de 140° C . Se forma una frita que es tenaz-elástica, que se separa sin dificultad del soporte y se puede manipular sin ningún otro apoyo.

c) La frita obtenida según el párrafo b) se recubre en un segundo proceso de aplicación de nuevo con el mismo polvo (espesor de aplicación: 60 g/m^2) y a continuación se trata en el canal, como se ha descrito en el ejemplo 1, a 170° C . Se forma una lámina homogéneamente teñida de amarillo con un espesor total de 160 g/m^2 de alta resistencia a la tracción, muy buenas propiedades de elasticidad y excelente solidez a la luz.

d) Las láminas formadas según los apartados b) y c) se pueden unir en forma convencional por adhesión, por uno ó ambos lados, con materiales soporte arbitrarios, tales como tejidos de algodón, tejidos de poliéster, vellones, etc. Para la adhesión en húmedo son adecuadas, por ejemplo, las soluciones de poliuretano, dispersiones de poliuretano u otros adhesivos. La adhesión se puede efectuar también, sin embargo, según el procedimiento de sellado en caliente mediante polvos de material sintético termoplásticos.

e) Una lámina porosa preparada según el apartado b) se dota de una capa de polvo de poliuretano del ejemplo 1 (espesor de aplicación: 80 g/m^2) mediante rasqueta y se expone a los efectos de una temperatura de 145° C . Con el polvo en estado plástico se adhiere, bajo presión, un retor de algodón (80 g/m^2). Después de enfriar está el laminado fuertemente unido y soporta mas de 1.000.000 flexiones medidas

en el Bally-flexómetro.

Ejemplo 6

5 800 g. de un co-poliéster de ácido adípico con hexandi-
ol-1,6 y 2,2-dimetilpropandi-ol-1,3 en una proporción mo-
lar de 65 : 35 (índice OH = 65,9) donde se han dispersado fi-
namente 0,8 g. del colorante descrito en el ejemplo 1. se ha-
cen reaccionar con 15,5 g. de N,N-bis-(2-hidroxipropil)-me-
tilamina y 786 g. de una solución de 260 g. de difenilmetan-
-4,4-diisocianato en 650 g. de dimetilformamida que, después
10 de reposar durante 1 hora, presenta un contenido en NCO de
un 9,21 %, durante una hora a 60° C. y durante 3 horas a 70
- 80° C. El contenido en NCO del producto de adición previa
se encuentra entonces en 2,37 % referido a la sustancia só-
lida.

15 En 600 g. del producto de adición previa de NCO de
arriba se introducen y agitan a 50° C. 37,7 g. de ácido te-
reftalato-bis-m-aminoanilida y después de 3 horas se diluye
con 20 g. de dimetilformamida. Según aumenta cada vez la vis-
cosidad se diluye en cada caso con dimetilformamida hasta
20 que después de haber agregado en total 850 g. de dimetilfor-
mamida, después de unas 20 horas, se obtenga una solución ho-
mogénea de elastómero con una viscosidad de 640 Poise a 20°
C. La viscosidad inherente de la sustancia elastómera a 25°
C. asciende a 1,30. La solución se mezcla con 1 % de anhídri-
do acético y se hila según el proceso de hilado en seco -
25 usual, prealargándose las fibras durante el bobinado en un
0 ó bien un 30 % en bobinas, y fijándose así térmicamente du-
rante una hora a 130° C. Otra parte de la solución se hila
según el procedimiento de hilado en húmedo.

Procedimiento de hilado en húmedo:

Una solución al 20 % de elastómero se hila, bajo un caudal de impulsión de unos 1 cc/min., a través de una tobera de 20 agujeros de 0,12 mm. de diámetro en un baño de coagulación, calentado a 80 - 85° C., de un 90 % en peso de agua, 10 % en peso de dimetilformamida y unos 3 m. de longitud y con una velocidad de extracción de 5 m/min. se bobina después de pasar un trayecto de lavado (agua/90° C.). Las bobinas se mantienen durante 1 hora en agua a 50° C. y a continuación se secan.

Proceso de hilado en seco:

Una solución de elastómero, preferentemente al 24 - 26 % se hila a través de una tobera con 16 agujeros de 0,20 mm. de diámetro en una cuba de 5 m. de longitud, calentada a 220 - 250° C., donde se sopla aire calentado a 210 - 280° C. Los hilos se extraen a una velocidad de unos 100 m/min. y después de preparar en una suspensión de talco se bobina, en caso dado bajo alargamiento, por ejemplo, a una velocidad de 125 - 175 m/min. Los hilos se pueden tratar a continuación térmicamente sobre bobinas ó en forma continua. Las velocidades de hilado pueden ser también mayores, por ejemplo de 300 - 400 m/min., pudiéndose prescindir entonces de un proceso de alargamiento ulterior.

Se obtienen hilos amarillos altamente elásticos con muy buenas solídeces a la luz y al mojado, así como muy buenas propiedades térmicas, hidrotérmicas y mecánicas.

Ejemplo 7

a) 35 g. del colorante descrito en el ejemplo 1 y 65 g. de una solución al 8,5 % de un poliésterpoliuretano, que

se ha obtenido por reacción de una resina de poliéster de hexandiol y ácido adípico, con un peso molecular de 800, con toluilendiisocianato-(1,4) en metilenglicol/tolueno 1 : 1, se molturan en un molino de bolas durante 12 horas. La pasta de color que se forma es adecuada para la pigmentación de todas las masas de recubrimientos de textiles de dos componentes de poliéster-poliuretano, usuales en el mercado.

b) En una solución, que se compone de 30 g. de un poliéster-poliuretano reticulable con grupos OH en posición final y 70 g. de acetato etílico se introducen y agitan, lentamente, 10 g. de la pasta de colorante azul descrita en el apartado a). Después de breve tiempo (3 a 5 minutos) se obtiene una dispersión estable que, después de agregar un poliisocianato, obtenido por reacción de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de toluilendiisocianato y de una sal de metal pesado como acelerador, es adecuada para el recubrimiento de textiles por el procedimiento de inversión ó directo. Las películas de poliuretano preparadas con ella, según procedimientos conocidos, están teñidas de amarillo y son igualadas y libres de estrías, sólidas a la luz y a los disolventes.

Ejemplo 8

En una solución al 35 % de un poliisocianato oculto con fenol con un 12 % de NCO y un poliéter ramificado, con un contenido en hidroxilo de un 12 %, en una proporción en peso de 2 : 1, en partes iguales de cresol, xileno y acetato de glicolmonometiléter, se disuelven un 0,3 % del colorante descrito en el ejemplo 1, referido al contenido en poliéster. La laca teñida de amarillo se aplica sobre una lámina de aluminio con ayuda de una muñequilla en 100 μ m y a con

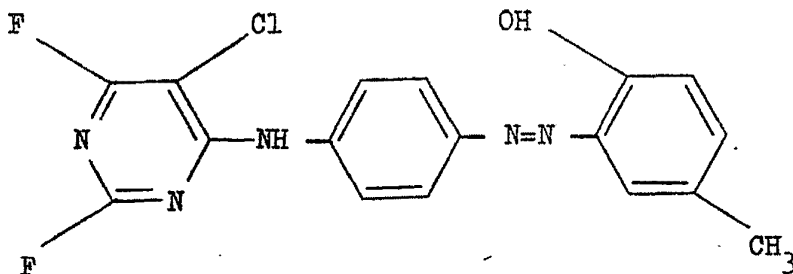
timuación se cochura durante 30 minutos a 180° C.

El teñido de la laca se mantiene también después de la cochuración. El colorante queda incorporado en el aglutinante endurecido. Al sobrelacar con una laca de cochuración blanca, que se trata térmicamente durante 30 minutos a 130° C. no se aprecia ningún sangrado del colorante.

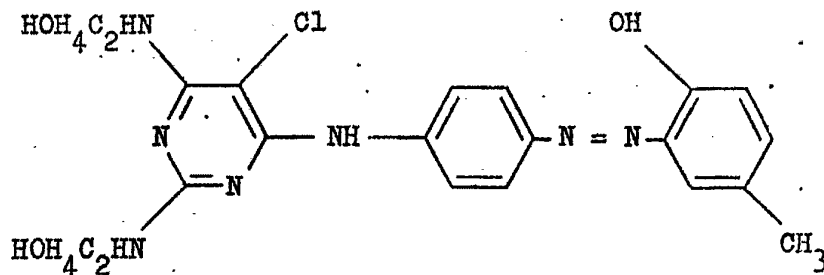
Ejemplo 9

El colorante empleado en los ejemplos anteriores se obtiene como sigue:

227 g. de 4-amino-2'-hidroxi-5'-metil-azobenceno se hacen reaccionar en suspensión acuosa fina a 5° C. con 168,5 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina. Se mantiene neutro con 400 g. de lejía sódica al 10 %. Terminada la reacción, filtrado y secado se obtiene en buen rendimiento el colorante de fórmula:



375 g. del colorante se disuelven en 4 litros de n-butanol y se agita con 250 g. de etanolamina durante 8 horas a 90° C. A continuación se enfría la solución y el colorante de fórmula:



5

que así se precipita se separa por filtración, se lava y se seca.

10

Ulteriores colorantes valiosos de las tonalidades de color indicadas se obtienen, análogo al procedimiento descrito, de los componentes mencionados en la tabla a continuación:

15

20

25

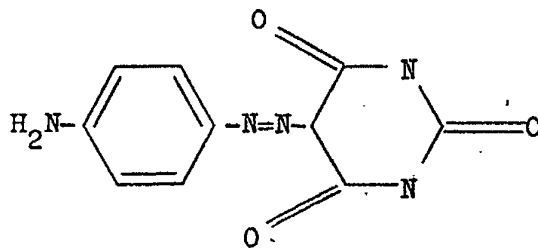
No.	Colorante	2º componente	amina	Tonalidad
1	4-amino-2,5-dicloro-5'-metil-2'-hidroxi-azobenceno	cloruro ciamúrico	etanol-amina	amarillo
2	4-amino-2-metoxi-4'-hidroxi-azobenceno	cloruro ciamúrico	propanol-amina	"
3	4-amino-2'-metoxi-5'-metil-azobenceno	cloruro ciamúrico	etanol-amina	"
4	4-amino-2'-hidroxi-5'-metil-azobenceno	cloruro ciamúrico	dietanol-amina	"
5	4-amino-2'-hidroxi-5'-metil-azobenceno	2,4,5,6-tetracloropirimidina	dietanol-amina	"
6	2,5-dicloro-4-amino-5'-metil-2'-hidroxi-azobenceno	2,4,5,6-tetracloropirimidina	etanol-amina	"
7	1-hidroxi-2-(2,5-dicloro-4-amino-fenilazo)-4-metoxi-naftaleno	cloruro ciamúrico	etanol-amina	rojo violeta

Ulteriores colorantes valiosos se obtienen si los componentes colorantes se metilan con sulfato dimetílico ó se etoxilan con óxido etilénico.

Ejemplo 10

5

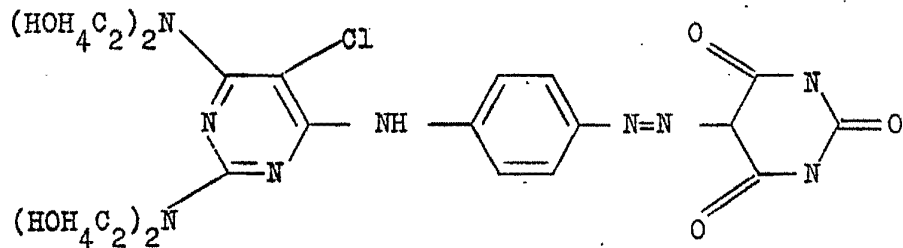
234 g. del colorante de fórmula:



10

se hacen reaccionar análogo al ejemplo 9 primeramente con 168,5 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina y a continuación con 210 g. de dietanolamina, agregándose 270 g. de acetato sódico. El colorante de fórmula:

15



20

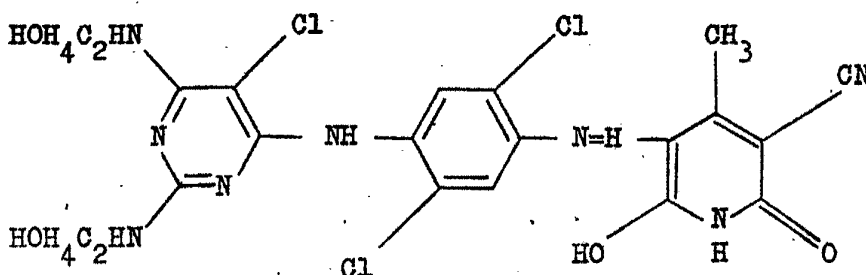
se separa por filtración, se lava y se seca. Tíñe las resinas de poliuretano según los ejemplos 1 a 8 de tonalidad amarillo tirando a verde.

25

Se obtiene un colorante amarillo si, en forma análoga, se hace reaccionar ácido 4-(2,5-dicloro-4-amino-fenilazo)-barbitúrico con cloruro cianúrico y etanolamina.

Ejemplo 11

219 g. de 2,5-dicloro-4-amino-acetanilida se hacen reaccionar en suspensión acuosa fina a 50° C. con 168 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina. Aquí se mantiene neutro con 400 g. de lejía sódica al 10 %. Terminada la reacción se separa por succión la 6-(2,5-dicloro-4-acetilamino)-fenilamino-2,4-difluor-5-cloro-pirimidina, a continuación se disuelve en 3 litros de n-butanol y se agita junto con 140 g. de etanolamina durante 8 horas a 90° C. El ácido que se forma durante la reacción se neutraliza mediante adición de 300 g. de sosa. Seguidamente se agrega 1 kg. de lejía sódica concentrada y se agita durante 6 horas a 80° C. bajo nitrógeno. Después de determinar el contenido en amina diazotable se ajusta con ácido clorhídrico a un pH de 1 y a 0° C. se diazota mediante adición de una cantidad equivalente de solución de nitrilo sódico. Después de retirar el exceso de nitrilo con ácido amidosulfónico se vierte la solución de sal diazónica a 0° C. a una cantidad equimolar de 2,6-dihidroxi-3-ciano-4-metil-piridina y la solución se tampona con acetato sódico. Después de terminar la copulación se separa por succión el colorante de fórmula:



se lava y se seca. Este tinte las resinas de poliuretano se-

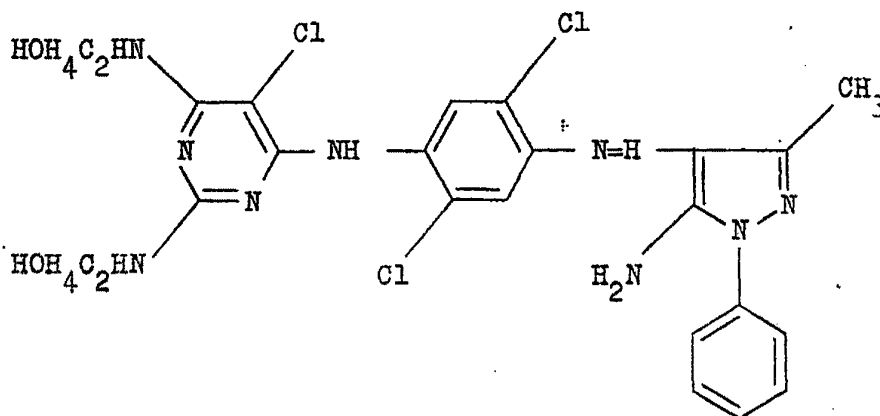
gún los ejemplos 1 a 8 de tonalidad amarillo tirando a verde.

5 Empleado dietanolamina en lugar de etanolamina, ó bien 2-cloro-4-aminoacetanilida, ó bien cloruro cianúrico en lugar de 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina, se obtienen ulteriores colorantes valiosos de tonalidad amarilla tirando a verde.

Ejemplo 12

10 407,5 g. de 6-(2,5-dicloro-4-amino)-fenilamino-2,4-di-(2-hidroxietilamino)-5-cloro-pirimidina se diazctan análogo al ejemplo 11 y se agregan a una solución de 190 g. de 1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol, 500 g. de acetato sódico en 2 litros de agua. Terminada la copulación se separa por filtración el colorante de fórmula:

15



20

25

se lava y se seca. Los poliuretanos se tifen según los ejemplos 1 a 8 de tonalidad amarilla tirando a verde.

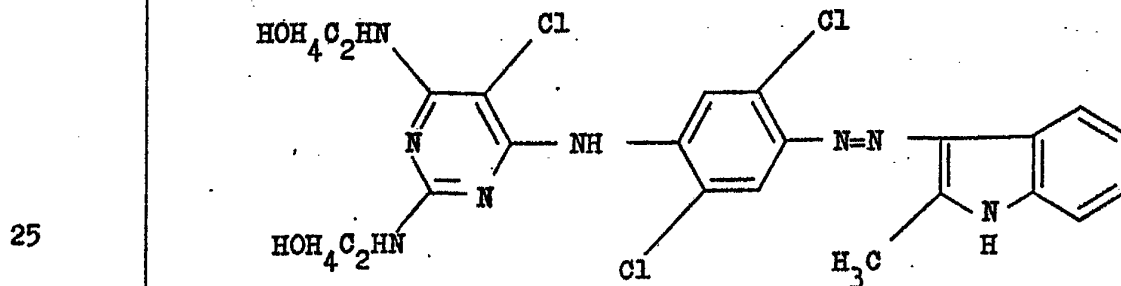
Ulteriores colorantes valiosos de las tonalidades indicadas se obtienen análogo al procedimiento anterior de

los componentes mencionados en la tabla a continuación.

No.	Componente diazótico	Componente de copulación	Tonalidad
5	1 6-(2,5-dicloro-4-amino-fenilamino)-2,4-di-(bis-(2-hidroxietil)-amino)-1,3,5-triazina	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo
	2 6-(2,5-dicloro-4-amino-fenilamino)2,4-di(3-hidroxipropilamino)-1,3,5-triazina	1-(2,5-dicloro-fenil)-3-metil-5-pirazolona	amarillo tirando a rojo
10	3 6-(2,5-dicloro-4-amino-fenilamino)-2,4-di(2-hidroxietilamino)-1,3,5-triazina	1-(2-hidroxietil)-3-metil-5-amino-pirazolo	amarillo

Ejemplo 13

15 407,5 g. de 6-(2,5-dicloro-4-amino-fenilamino)-2,4-di-(2-hidroxietilamino)-5-cloro-pirimidina se diazotan análogo al ejemplo 11 y se vierten en una solución de 150 g. de 2-metilindol en 300 cc. de ácido acético glacial. A continuación se tampona con 1 litro de solución saturada de acetato sódico. Después de terminar de copular se separa por succión 20 el colorante de fórmula:



se lava y se seca.

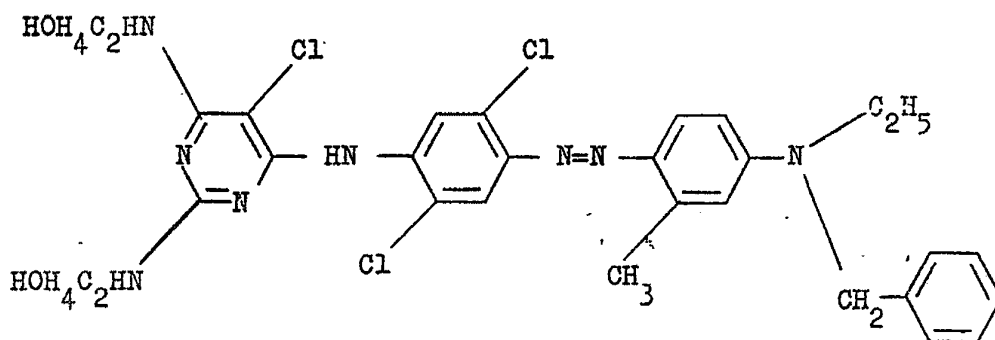
Al emplear 2-fenilindol y 6-(2,5-dicloro-4-amino-fenilamino)-2,4-di- $\left[\text{bis}-(2\text{-hidroxietil)amino} \right]$ -1,3,5-triazina se obtiene un colorante de tonalidad naranja.

5

Ejemplo 14

407,5 g. de 6-(2,5-dicloro-4-amino-fenilamino)-2,4-di-(2-hidroxietilamino)-5-cloro-pirimidina se diazotan análogo al ejemplo 11 y se vierten en una solución de 250 g. de 3-(N-etil-bencilamino)-tolueno, 500 g. de acetato sódico y 2
10 litros de agua. Terminada la copulación se separa por succión el colorante de fórmula:

15



20

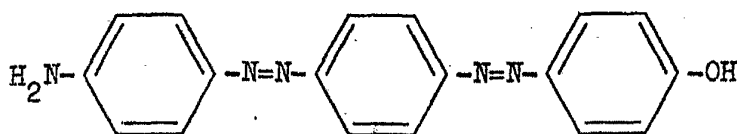
se lava y se seca. Este tinte las resinas de poliuretano, según los ejemplos 1 a 8, en tonalidades naranja tirando a rojo.

25

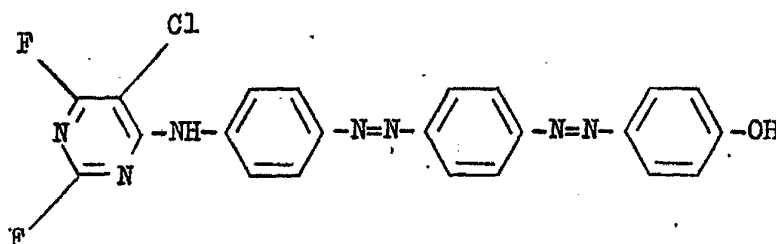
Otros colorantes rojos valiosos se obtienen de 6-(2,5-dicloro-4-amino-fenilamino)-2,4-di-(2-hidroxietilamino)-1,3,5-triazina y N,N-bis-(2-acetoxietil)-2-metoxianilina, ó bien de 6-(2,5-dicloro-4-aminofenil)-amino-2,4-di- $\left[\text{bis}-(2\text{-hidroxietil)amino} \right]$ -1,3,5-triazina y N-bencil-N-(2-cianetil)-3-metilanilina.

Ejemplo 15

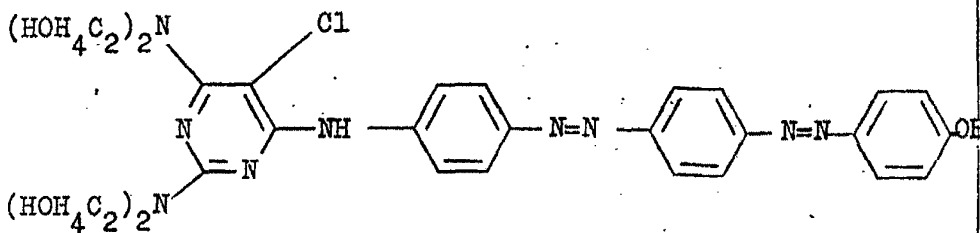
314 g. de un colorante disazóico de fórmula:



se hacen reaccionar en suspensión acuosa fina a 5° C. con 168,5 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina. Se mantiene neutro con 400 g. de lejía sódica al 10 %. Terminada la reacción se separa por succión el producto de reacción de fórmula:



15 se lava y se seca. 465,5 g. del mismo se disuelven en 5 litros de n-butanol y se agitan con 210 g. de dietanolamina y 270 g. de acetato sódico durante 6 horas a 90° C. Después de enfriar se separa por succión el colorante amarillo de fórmula:

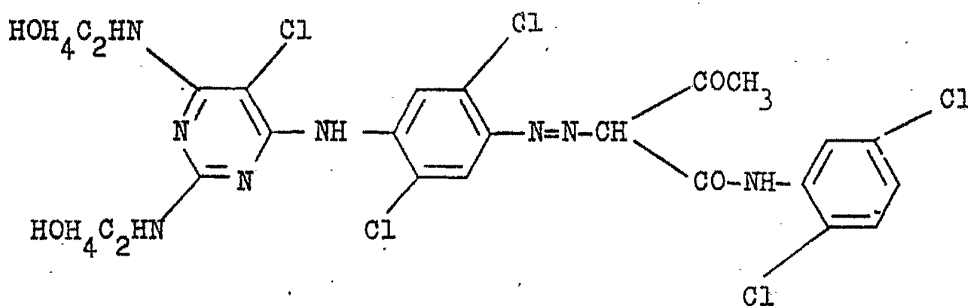


se lava y se seca.

Colorantes amarillos correspondientes se obtienen de 4-(2,5-dicloro-4-aminofenilazo)-5'-metil-2'-hidroxiazobenceno, cloruro cianúrico y etanolamina, ó bien 4-(4-aminofenilazo)-3',5'-dimetil-2'-metoxiazobenceno, cloruro cianúrico y dietanolamina. Colorantes amarillos similares se obtienen si el colorante disazóico de partida se hace reaccionar con óxido etilénico ó ioduro metílico.

Ejemplo 16

407,5 g. de 6-(2,5-dicloro-4-amino-fenilamino)-2,4-di-(2-hidroxietilamino)-5-cloro-pirimidina se diazotan análogo al ejemplo 11 y se vierten en una solución de 270 g. de 2,5-dicloroanilida de ácido acetoacético, 500 g. de acetato sódico y 2 litros de agua. Terminada la copulación se separa por succión en colorante de fórmula:



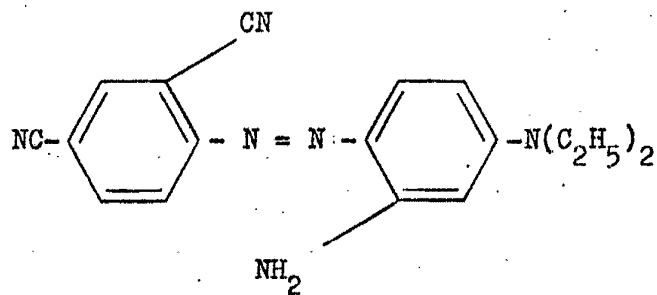
se lava y se seca. Este tinte los poliuretanos, según los ejemplos 1 a 8, en tonalidades amarillas tirando a verde.

Al emplear un componente diazóico de 2,5-diclorofenilendiamina, cloruro cianúrico y etanolamina, así como o-anilida de ácido acetoacético como componente de copulación, ó bien un componente diazóico de 2,5-diclorofenilendiamina,

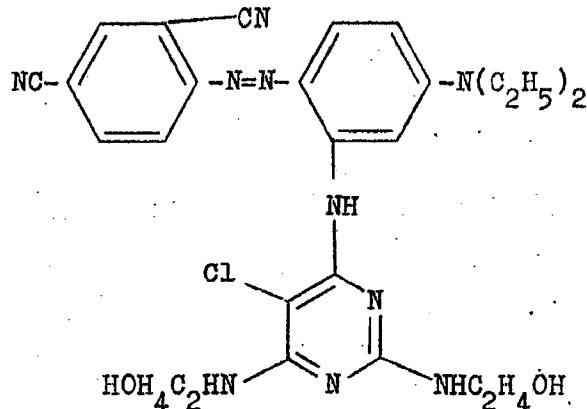
cloruro cianúrico y dietanolamina, así como (4-acetilaminoani-
lida) de ácido acetoacético como componente de copulación,
se obtienen colorantes asimismo amarillos, tirando a verde,
que según los ejemplos 1 a 8 se pueden emplear para la obten-
ción de poliuretanos teñidos sólidamente.

Ejemplo 17

318 g. del colorante de fórmula:



se hacen reaccionar análogo al ejemplo 9, a 5° C., con 168,5
g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina. Terminada la reac-
ción se vierte sobre 3 kg. de agua de hielo, se separa por
succión, se lava y se seca en vacío a temperatura ambiente.
466,5 g. del producto se disuelven en 4 litros de n-butanol
y se agitan con 250 g. de etanolamina durante 8 horas a 90°
C. A continuación se enfría la solución y el colorante rojo
así precipitado de fórmula:



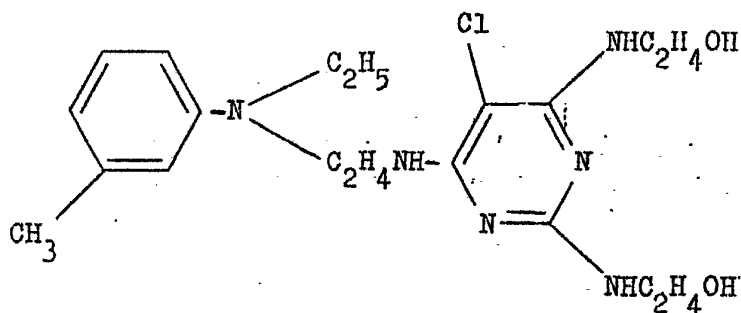
se separa por filtración se lava y se seca.

Ulteriores colorantes de las tonalidades de color indicadas se preparan de los componentes indicados en la tabla a continuación:

No.	Colorante azóico	2º componente	Amina	Tonalidad	
5	1	2,4-diciano-3,5-dimetil-2'-amino-4'-dietilamino-azobenceno	cloruro cianúrico	etanolamina	rojo
10	2	2,5-dicloro-4-bis-(2-hidroxietil)-amino-sulfonil-2'-amino-4'-(2-acetoxietilamino)-azobenceno	cloruro cianúrico	etanolamina	rojo
15	3	2,5-dicloro-4-etil-amino-sulfonil-2'-amino-4'-dietilamino-5'-metoxiazobenceno	cloruro cianúrico	dieta-nolamina	violeta

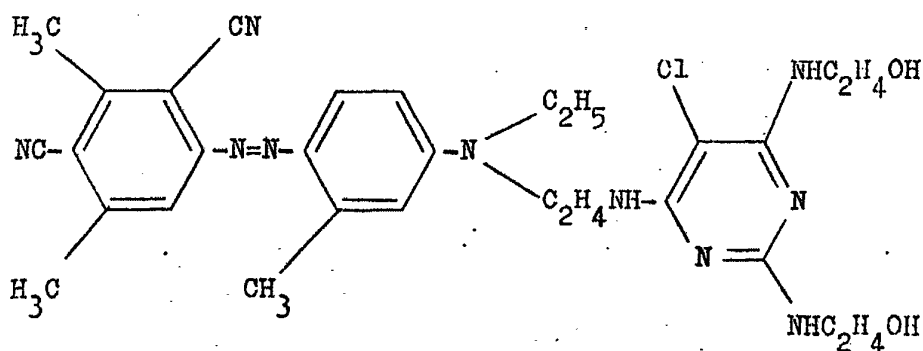
Ejemplo 18

168 g. de N-etil-N-(2-aminoetil)-m-toluidina se hacen reaccionar en suspensión acuosa fina, a 5º C., con 168,5 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina. Con 400 g. de lejía sódica al 10 % se mantiene neutro. Terminada la reacción se vierte la mezcla de reacción en 2 litros de agua de hielo, se separa por filtración, se lava y a temperatura ambiente se seca en vacío. 316,5 g. del producto se disuelven en 3 litros de n-butanol y se agitan con 250 g. de etanolamina durante 8 horas a 90º C. A continuación se enfría la solución, se vierte en 4 litros de agua de hielo y por filtración se separa el componente de copulación así obtenido de fórmula:



se lava y se seca.

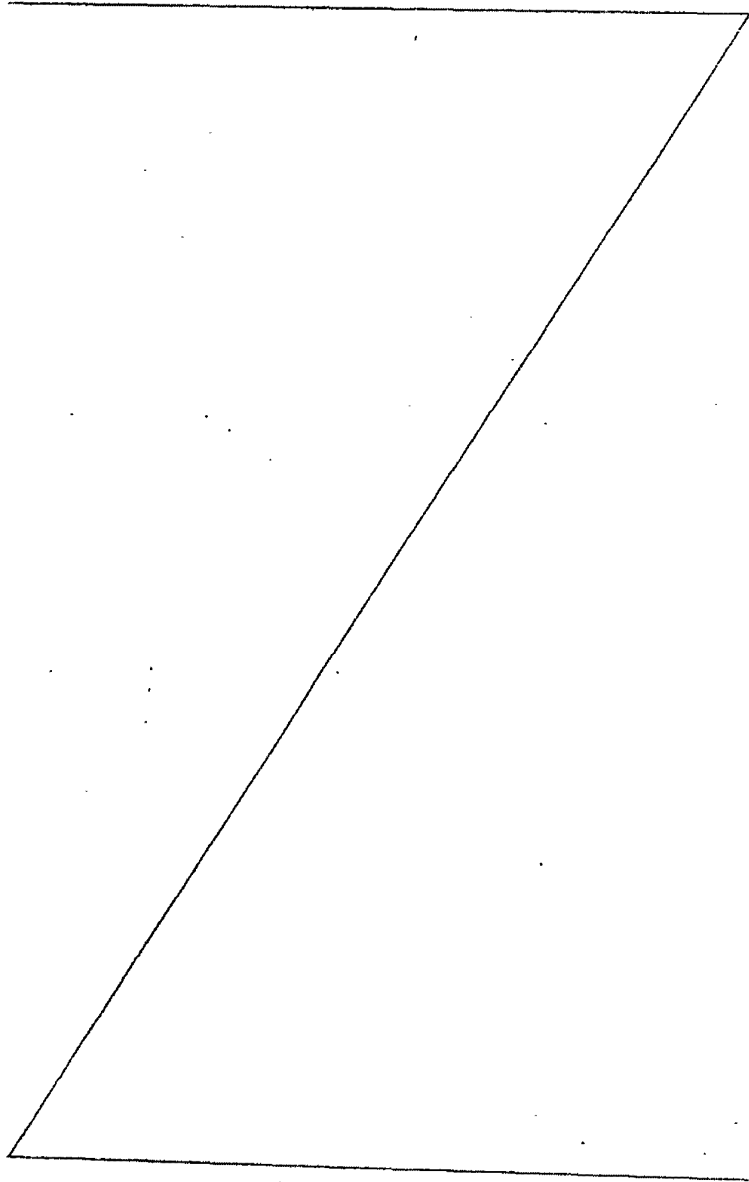
171 g. de 2,4-diciano-3,5-dimetil-anilina se disuelven en 900 cc. de ácido sulfúrico concentrado y a -3° C. se diazota en el plazo de 30 minutos mediante goteado de 305 g. de una solución al 42 % de ácido nitrosilsulfúrico. Se sigue agitando durante 1 hora a 0° C., a continuación se vierte en 3 kg. de hielo y el nitrilo, eventualmente en exceso, se destruye mediante adición de ácido amidosulfónico. Esta solución de sal diazónica se vierte a 0° C. en una solución de 330 g. del componente de copulación arriba mencionado, 1 kg. de acetato sódico y 7 litros de agua. Terminada la copulación se separa por filtración en colorante de fórmula:



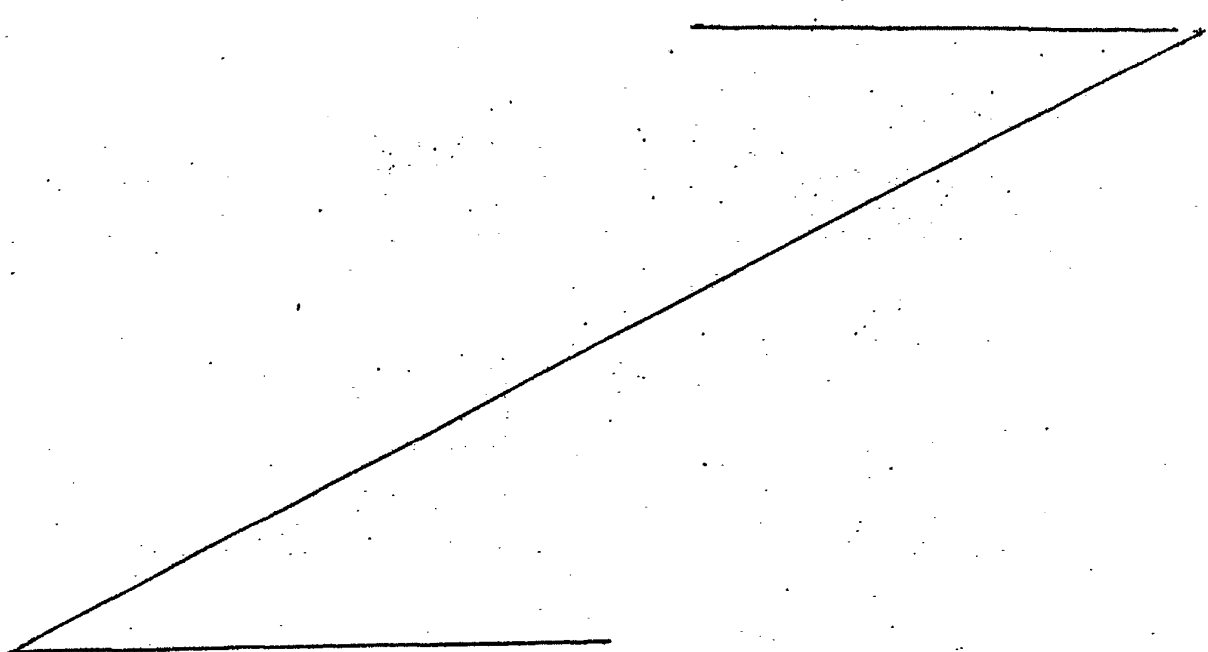
que según los ejemplos 1 a 8 suministra resinas de poliureta no rojas, se lava y se seca.

Otros colorantes valiosos de las tonalidades de color indicadas se obtienen si se emplean los componentes indi

cados en la tabla a continuación, según las instrucciones de procedimiento anteriores.

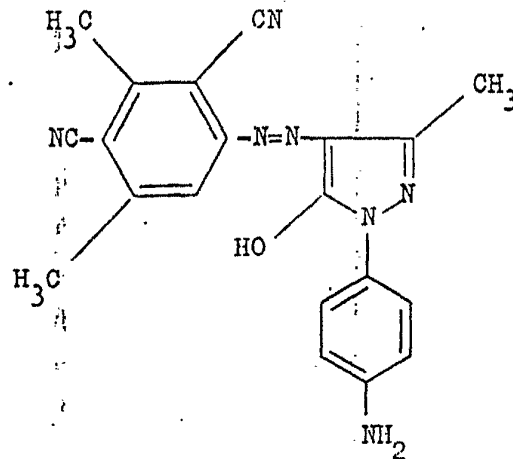


No.	1 ^{er} . componente	2º componente	amina	componente diazótico	Tonalidad
1	N-etil-N-(2-hidroxi <u>etil</u>)-m-toluidina	2,4,6-trifluor-5-cloro-piridina	dietanol-amina	2,4-dicianoanilina	rojo
2	N-etil-N-(2-hidroxi <u>etil</u>)-o-anisidina	cloruro cianúrico	etanol-amina	2,5-dicloro-4-etil-amino-sulfonil-anilina	rojo tirando a azul
3	N-etil-N-(2-amino <u>etil</u>)-m-toluidina	cloruro cianúrico	etanol-amina	2,5-dicloro-4-dietilamino-sulfonil-anilina	rojo
4	2-amino-4-cloro fenol	2,4,6-trifluor-5-cloro-piridina	dietanol-amina	2,4-diciano-anilina	rojo



Ejemplo 19

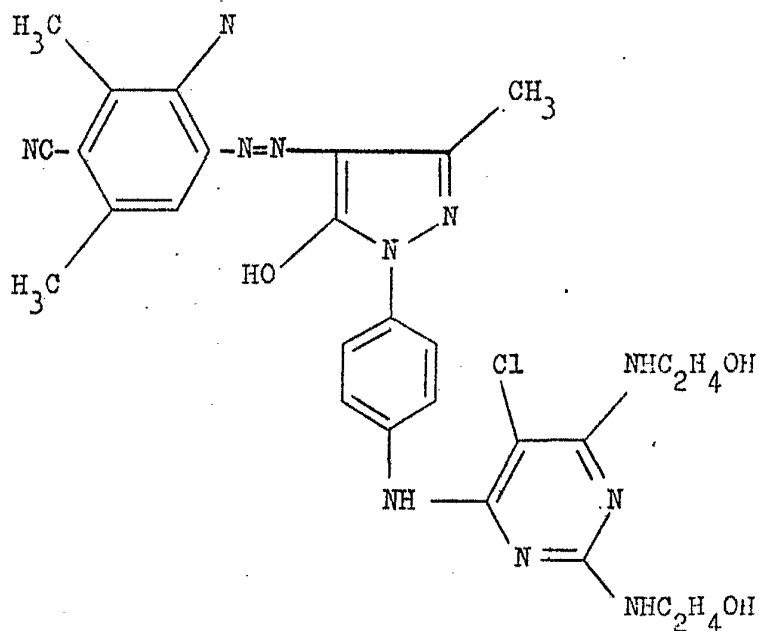
371 g. de un colorante de fórmula:



se disuelven en 5 litros de acetona y a 5° C. se hacen reaccionar con 168,5 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina. Se mantiene neutro con 400 g. de lejía sódica al 10 %. Terminada la reacción se vierte la solución en 5 litros de agua de hielo, se separa por filtración, se lava y se seca en vacío a una temperatura de 20° C.

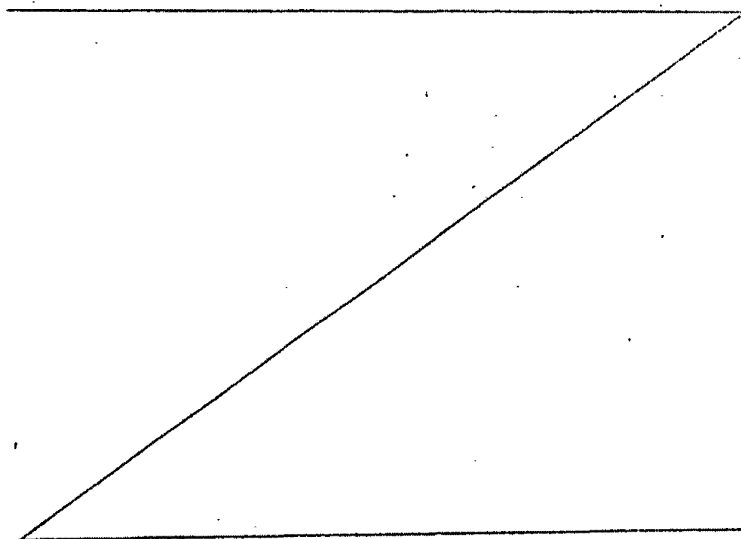
519 g. del producto se disuelven en 6 litros de n-butanol y se agita con 250 g. de etanolamina durante 8 horas a 90° C. A continuación se enfría la solución y el colorante precipitado de fórmula:

5
10



se separa por succión, se lava y se seca.

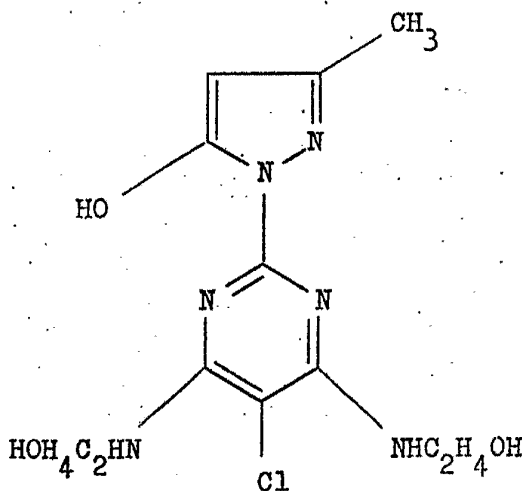
15 Ulteriores colorantes se obtienen en forma análoga
de los siguientes componentes.



No.	1 ^{er} . componente	2 ^o componente	amina	Tonalidad
1	1-(4-aminofenil)- -3-metil-4- <u>2,5-di</u> cloro-4-(2-hidroxi etil)-aminosulfonil- fenilazo-5-hidroxi- pirazol	cloruro cianú- rico	etanol- amina	amarillo tiran- do a rojo
2	1-fenil-3-amino-4- -(2,4-diciano-fe nilazo)-5-hidroxi- pirazol	cloruro cianú- rico	3-propanol- amina	amarillo tiran- do a rojo
3	1-fenil-3-amino-4- (2,4-diciano-3,5- dimetil-fenilazo)- 5-hidroxi-pirazol	2,4,6-trifluor- 5-cloro-pirimi dina	etanol- amina	amarillo tiran- do a rojo

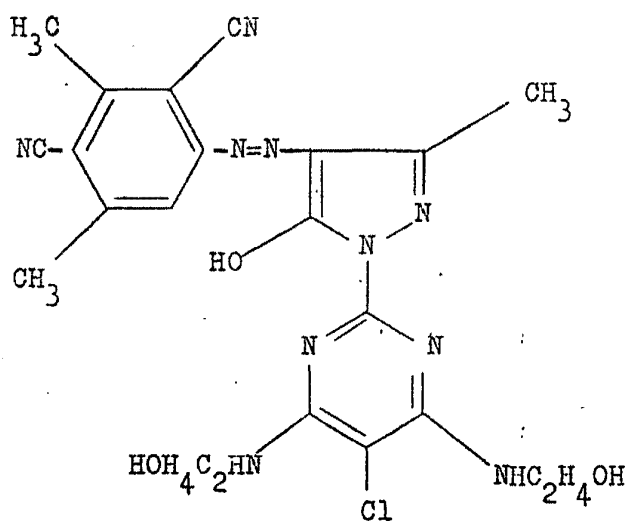
Ejemplo 20

168,5 g. de 2,4,6-trifluór-5-cloro-pirimidina se vierten, a 40° C., en una suspensión de 125 g. de etanolamina, 500 cc. de n-butanol y 170 g. de hidrogenocarbonato sódico. Se sigue agitando durante 4 horas a 40° C. A continuación se agregan otros 300 cc. de n-butanol, 50 g. de hidrato de hidrazina y 84 g. de hidrogenocarbonato sódico y la suspensión se agita durante 8 horas a 80° C. Después se vierte sobre 1 litro de agua de hielo, se separa por filtración, se lava y se seca. 250,5 g. de la 4,6-di-(2-hidroxietilamino)-5-cloro-2-hidrazino-pirimidina, así obtenida, se agitan en 2,5 litros de agua y se pone ligeramente ácido con 180 g. de carbonato sódico a 55° C. Se agregan 140 g. de acetoacetato de etilo y después 1 litro de agua. La hidrazona se separa por filtración y se disuelve de nuevo en 120 g. de lejía sódica al 33. % y se agita durante 8 horas a 45° C. A continuación se filtra la solución, después de agregar 10 g. de carbón activo. En el filtrado se precipita mediante adición de unos 200 cc. de ácido clorhídrico al 30 % el componente de copulación de fórmula:



Este se separa por filtración, se lava y se seca.

171 g. de 2,4-diciano-3,5-dimetilanilina se diazo-
tan como en el ejemplo 18 y a 0° C. se vierten en una solu-
ción de 350 g. del componente de copulación, 1 kg. de aceta-
to sódico y 7 litros de agua. Terminada la copulación se se-
para por filtración en colorante de fórmula:



se lava y se seca. Este tiñe las resinas de poliuretano, se-
gún el procedimiento de los ejemplos 1 a 8, en tonalidad ama-
rilla.

20 Empleado, en lugar de acetoacetato de etilo, cian-
nacetona y como componente de copulación 2,5-dicloro-4-etil-
aminosulfonilánilina se obtiene un colorante de amino-pira-
zol con el que, según los ejemplos 1 a 8, se pueden obtener
poliuretanos teñidos en tonalidades amarillo tirando a ver-
de.

25 Empleado cloruro ciamérico, etanolamina, hidrato
de hidrazina, cianacetona y 2,4-diciananilina se obtiene se-
gún las instrucciones de arriba un colorante amarillo tiran-

do a verde.

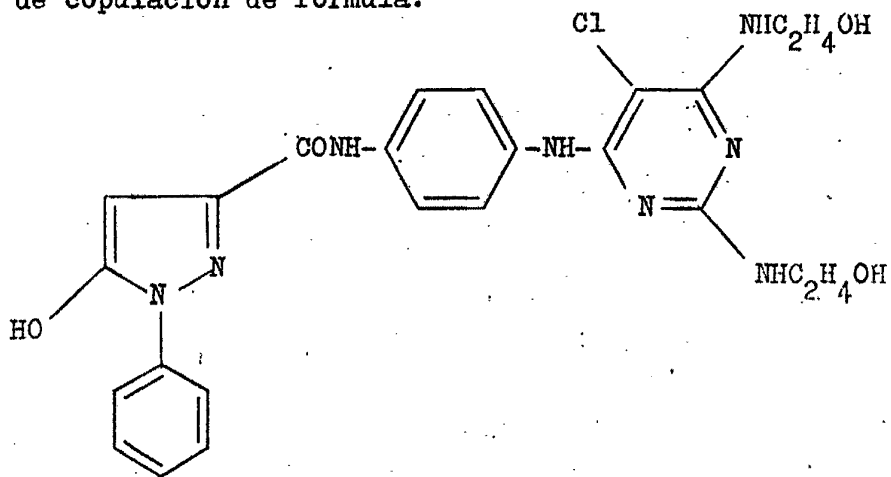
Un colorante amarillo se obtiene de cloruro cianúrico, etanolamina, hidrato de hidrazina, acetoacetato de etilo, y 2,5-dicloro-4-(2-hidroxietilamino)-sulfonilánilina.

5

Ejemplo 21

171 g. de 2,4-diciano-3,5-dimetilanilina se diazotan análogo al ejemplo 18. La solución clara de sal diazónica se vierte a 0° C. en una solución de 550 g. del componente de copulación de fórmula:

10

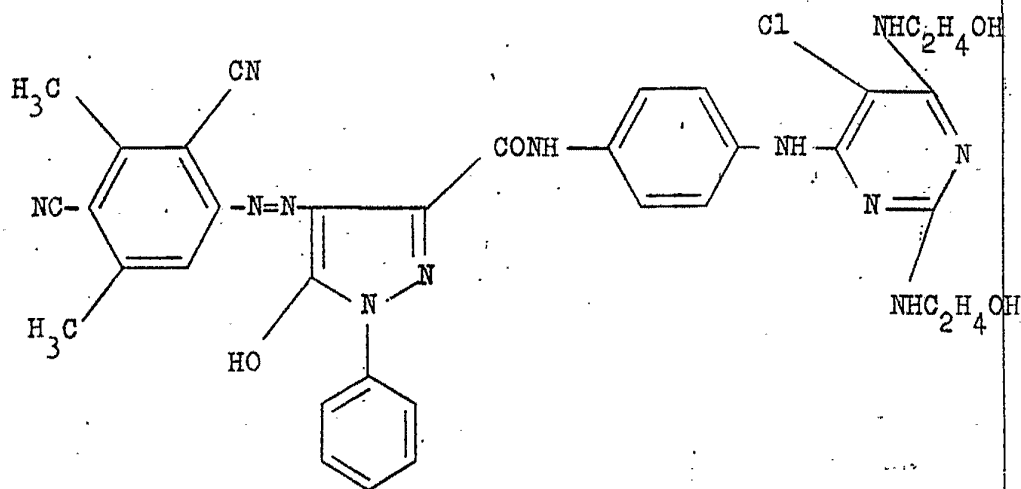


15

1 kg. de acetato sódico y 7 litros de agua. Terminada la copulación se separa por succión en colorante de fórmula:

20

5



10

se lava y se seca.

Este tinte en tonalidad naranja tirando a rojo.

15

El componente de copulación se obtiene hirviendo durante 4 horas bajo reflujo 221,5 g. de cloruro de ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico y 338,5 g. de 2,4-di-(2-hidroxiethylamino)-5-cloro-6-(4"-amino)-fenilamino-pirimidina (obtenida análogo al ejemplo 11) en 80 g. de piridina y 1,5 litros de clorobenceno deshidratado. A continuación se separan por destilación en vacío 600 cc. de clorobenceno. Después de enfriar se separa el precipitado por filtración, se lava y se seca.

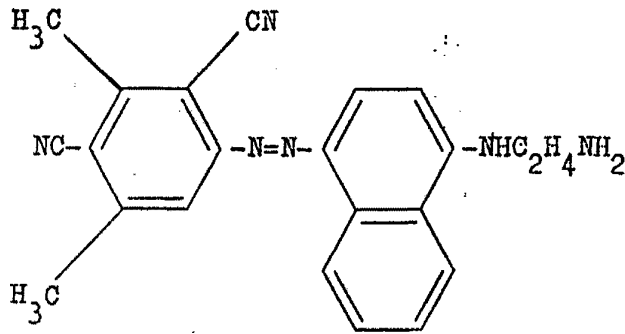
20

Otro colorante naranja se obtiene si como componente diazónico se emplea 2,5-dicloro-4-(2-hidroxiethyl)-(2-hidroxiethyl)-amino-sulfonil-anilina y, en lugar del derivado de pirimidina, el correspondiente derivado de triazina.

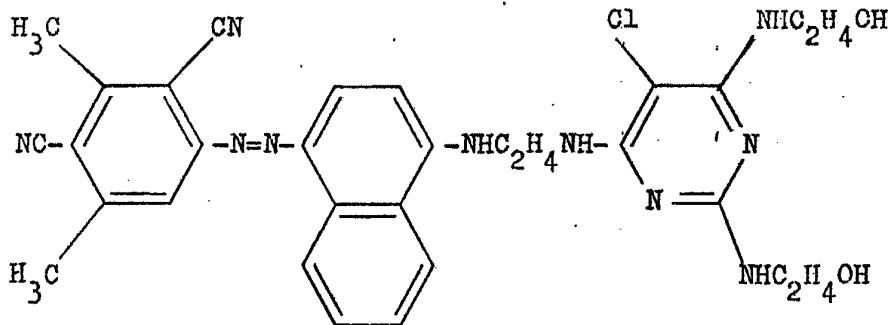
25

Ejemplo 22

368 g. del colorante de fórmula:



se hacen reaccionar análogo al ejemplo 9 primeramente con
168,5 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina y después con
250 g. de etanolamina. El colorante de fórmula:



se puede emplear con éxito, según los ejemplos 1 a 8, para
la obtención de resinas de poliuretano teñidas de violeta.

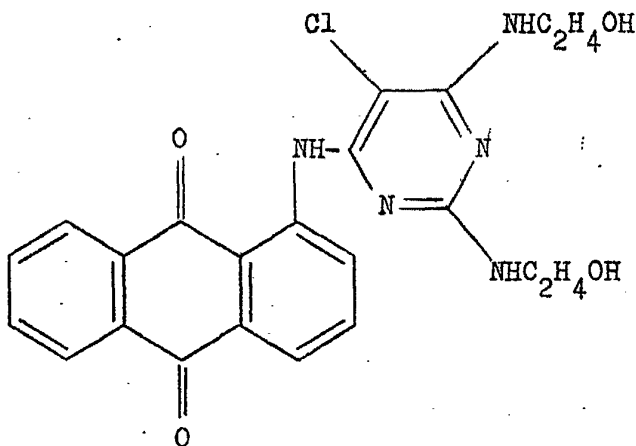
20

Otros colorantes análogos se obtienen de 1-(2-aminoetilamino)-4-(2,5-dicloro-4-etilaminosulfonilfenilazo)-naf talina, cloruro cianúrico y 3-hidroxi-propilamina (violeta), de (4-aminoanilida) de ácido 2,4-diciano-3,5-dimetil-fenil azo)-acetoacético, 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina y etanol amina (amarillo), ó bien de (4-aminoanilida) de ácido (2,5- -dicloro-4-(bis-(2-hidroxietil)-aminosulfonil)-fenilazo)-ace toacetido, cloruro cianúrico y etanolamina (amarillo).

25

Ejemplo 23

223 g. de 1-aminoantraquinona, 168,5 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina y 84 g. de hidrogenocarbonato sódico se agitan durante 6 horas a 140° C. en 1,5 litros de nitrobenceno. Después de enfriar se separa por succión, se lava y se seca. 371,5 g. del producto se agitan, junto con 250 g. de etanolamina, durante 8 horas, en 2 litros de glicolmonometiléter. A continuación se separa por destilación en vacío 1 litro de glicolmonometiléter. El colorante precipitado al enfriar, de fórmula:



se separa por filtración, se lava y se seca. Tíñe las resinas de poliuretano, según los ejemplos 1 a 8, en tonalidad amarilla.

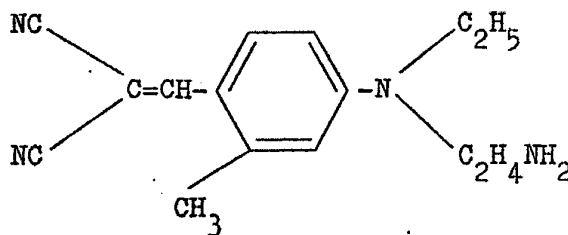
Otros valiosos colorantes de las tonalidades indicadas se obtienen de los componentes indicados en la tabla a continuación, haciéndose reaccionar en cada caso los grupos amino primarios de la antraquinona.

No.	1 ^{er} . componente	2 ^a componente	amina	Tonalidad
1	1-amino-4-hidroxi-antraqui nona	2,4,6-trifluor- -5-cloro-pirimi dina	etanol- amina	rojo
2	1-amino-4-anilino-antraqui nona	2,4,6-trifluor- -5-cloro-pirimi dina	dietanol- amina	azul
3	1,4-diamino-antraquinona	cloruro cianí- rico	etanol- amina	rojo tiran do a azul
4	1,5-diamino-4,8-dihidroxi- -antraquinona	cloruro cianí- rico	etanol- amina	azul

Ejemplo 24

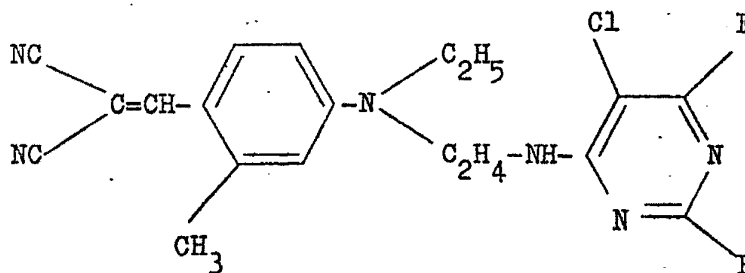
A 256 g. de un colorante de fórmula:

5



en 2 litros de acetona se gotean, a 5°C ., 168,5 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina. Se mantiene neutro con lejía sódica al 10 %. El producto de fórmula:

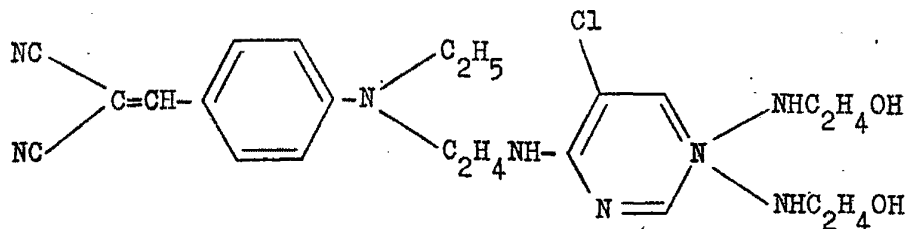
10



15

se separa por succión, se lava y se seca. 404,5 g. de este producto se agitan con 250 g. de etanolamina y 2 litros de n-butanol durante 6 horas a 90°C . A continuación se separan 1,2 litros de n-butanol por destilación en vacío. El colorante que se precipita al enfriar de fórmula:

20

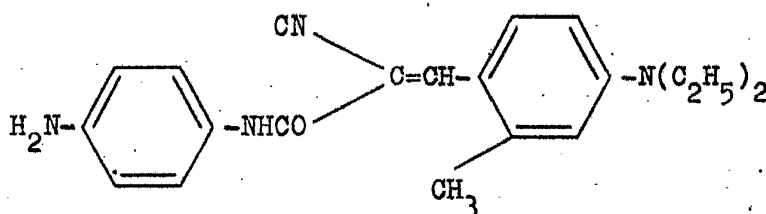


se separa por filtración, se lava y se seca. Este tinte las resinas de poliuretano según los procedimientos de los ejemplos 1 a 8 en tonalidad amarilla tirando a verde.

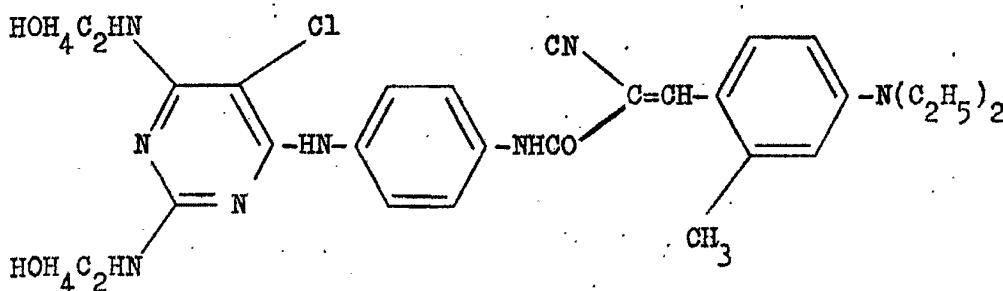
Al emplear cloruro cianúrico en lugar de la 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina se obtiene otro colorante amarillo tirando a verde.

Ejemplo 25

350 g. del colorante de fórmula:



se hacen reaccionar análogo al ejemplo 24 primeramente con 168,5 g. de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina y a continuación con 250 g. de etanolamina. El colorante amarillo tirando a verde resultante corresponde a la fórmula:

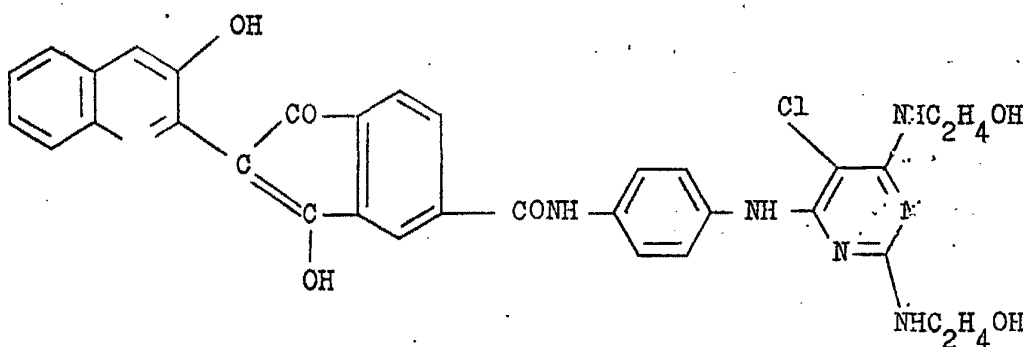


Un colorante asimismo amarillo tirando a verde se obtiene si la tetrahalogenopirimidina se sustituye por cloruro cianúrico y en lugar del grupo dietilamino se emplea un

grupo di-(2-acetoxietil)-amino.

Ejemplo 26

351,5 g. de cloruro de ácido 3-hidroxi-quinofalona-4-carboxílico, 338,5 g. de 2,4-di-(2-hidroxi-etil-amino)-5-cloro-6-(4-aminofenil)-amino-pirimidina (obtenida según el ejemplo 11), 90 g. de piridina y 1,5 litros de clorobenceno deshidratado se hierven durante 5 horas bajo reflujo. A continuación se separan por destilación en vacío 800 cc. de clorobenceno. El colorante amarillo que se precipita al enfriar, de fórmula:



se separa por filtración, se lava y se seca.

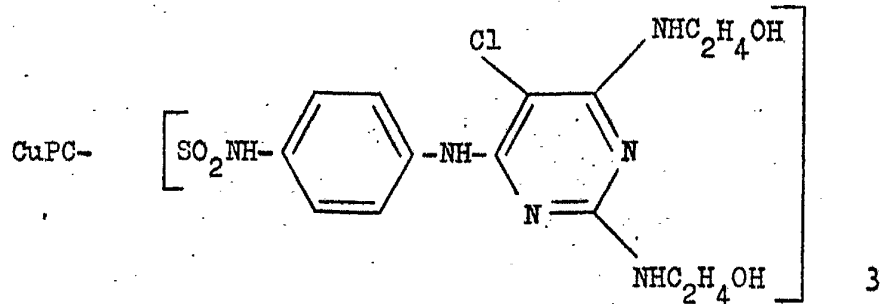
Otros colorantes de las tonalidades indicadas se obtienen si los siguientes componentes se hacen reaccionar entre sí conforme al procedimiento anterior:

No.	1 ^{er} . componente	2 ^o componente	Tonalidad
1	cloruro ftaloperinon-9-carboxílico	2,4-di-(2-hidroxi-etil-amino)-5-cloro-6-(4-aminofenil)-amino-pirimidina	naranja
2	cloruro 3'-hidroxi-6',7'-dicloro-quinofalona-4-carboxílico	2,4-di-(2-hidroxi-etil-amino)-6-(4-aminofenil)-amino-triazina	amarillo

No.	1 ^{er} . componente	2 ^o . componente	Tonalidad
3	cloruro 7-cloro-benzoi len-benzimidazol-3-car boxílico	2,4-di-(3-hidroxi etil)-6-(4-aminofe nil)-amino-1,3,5- triazina	amarillo
5	cloruro naftoilén-ben zimidazol-4-sulfónico	2,4-di- \sqrt bis-(2-hi droxi-etil)-amino- \sqrt - -6-(2,5-dicloro-4- -aminofenil)-amino- -1,3,5-triazina	naranja
10	cloruro naftaloperinon -12-carboxílico	2,4-di- \sqrt bis-(2-hi droxi-etil)-amino- \sqrt - 6-(4-aminofenil)- amino-1,3,5-triazi na	rojo ti- rando a amarillo

Ejemplo 27

895 g. de un trisulfocloruro de ftalocianina de co
bre y 1.015,5 g. de 2,4-di-(2-hidroxietilamino)-5-cloro-6-
-(4-aminofenil)-amino-pirimidina se agitan en 4 kg. de hielo
y 4 litros de agua. Se agita durante 5 horas a 20° C. y des-
pués durante 2 horas a 50° C., manteniéndose con lejía sódica
al 10 % un pH de 8. A continuación se separa por succión
el colorante de fórmula:



se lava y se seca.

según los ejemplos 1 a 8 se obtienen con este colorante una resina de poliuretano de tonalidad verde.

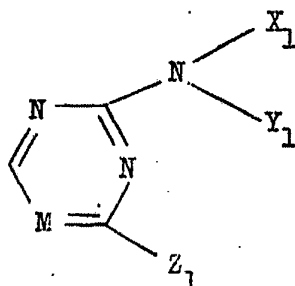
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

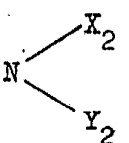
1.- Procedimiento para teñir resinas de poliuretano, con colorantes que son adecuados para incorporación bajo formación de enlace covalente, caracterizados porque los poliisocianatos se hacen reaccionar con colorantes, de fórmula:



donde F significa el resto de una molécula de colorante libre de grupos reactivos y de grupos que le hagan soluble en agua, B significa un enlace directo o un miembro puente y A significa el grupo:

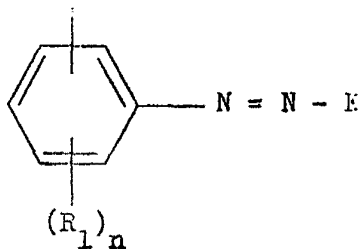


donde M significa N, CH ó C-Hal, Hal significa halógeno, Z₁

significa OZ₂ ó N  , X₁ significa un resto ω-hidroxiálquilo ó ω-hidroxiálqueno, en caso dado sustituido, X₂, Y₁

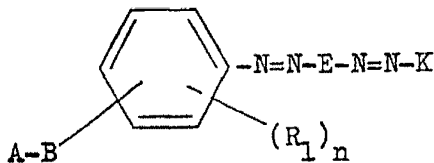
e Y₂ significan hidrógeno, alquilo, alqueno, aralquilo ó arilo, en caso dado sustituidos, ó X₁ e Y₁ junto con el átomo de nitrógeno forma un grupo heterocíclico y Z₂ significa alquilo, en caso dado sustituido, bajo la condición de que como mínimo uno de los restos X₂, Y₁, Y₂ y Z₂ signifique un resto ω-hidroxiálquilo ó -alqueno, agregándose los colorantes antes o durante la reacción de poliadición a la mezcla de reacción o a uno de los componentes.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de fórmula:



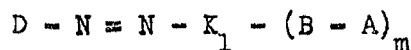
5 donde R₁ significa hidrógeno o un sustituyente no iónico, K significa el resto de un componente de copulación y n representa un número de 1 a 4, preferentemente de 1 a 2 y B y A tienen los significados indicados en la fórmula (I).

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de fórmula:



10 donde E significa un grupo fenileno o naftileno, en caso dado sustituido por C₁-C₄-alquilo ó C₁-C₄-alcoxi y A, B, R₁, n y K tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

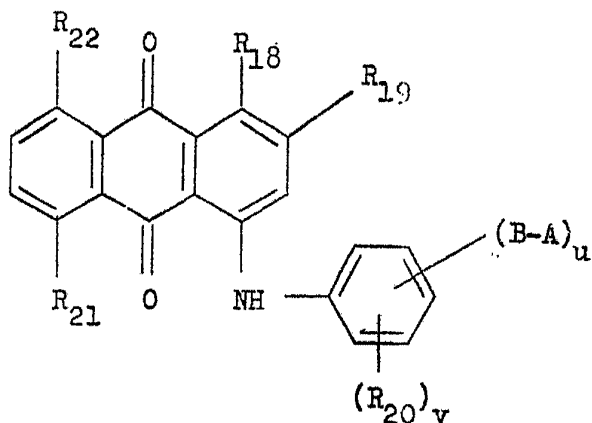
4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de fórmula:



15 donde D significa el grupo de un componente diazoico carbocíclico o heterocíclico, K₁ significa el grupo de un componente de copulación, m representa 1 ó 2 y B y A tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de fórmula:

5



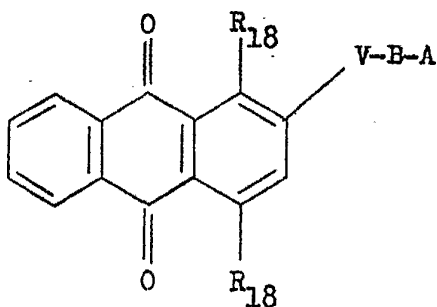
10

donde A y B tienen los significados indicados, R_{18} significa H, OH, ó NH_2 , R_{19} significa H, halógeno, en especial Cl, Br, I ó un grupo fenoxi, en caso dado sustituido por Cl, ó OH, R_{20} significa H, Cl, Br ó OCH_3 , R_{21} significa H, OH ó NH_2 , R_{22} significa H, OH ó NH_2 , u representa 1 - 2 y v representa 1 - 4.

15

6 .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de fórmula:

20

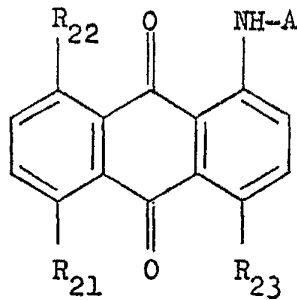


25

donde V significa O-fenileno, S-fenileno, O-alquilenno-Q-fenileno ó S-alquilenno-Q-fenileno, "alquilenno" significa C_1-C_4 -alquilenno y Q significa un enlace directo, O ó S, R_{18} significa H, OH ó NH_2 y A y B tienen los significados indicados en

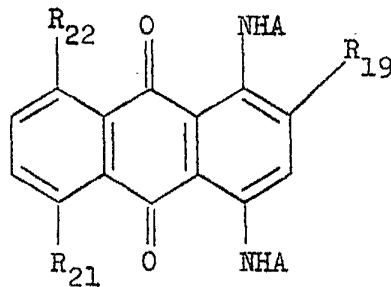
la reivindicación 1.

7 .- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de
fórmula:



donde A, R₂₁ y R₂₂ tienen los significados indicados en la
reivindicación 5 y R₂₃ significa H, OH, C₁-C₄-alooxi ó anili
no.

8 .- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de
fórmula:

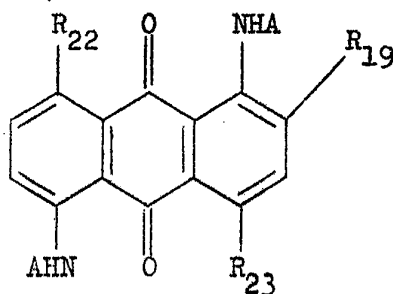


donde A, R₁₉, R₂₁ y R₂₂ tienen los significados indicados en
la reivindicación 5.

9 .- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de

25

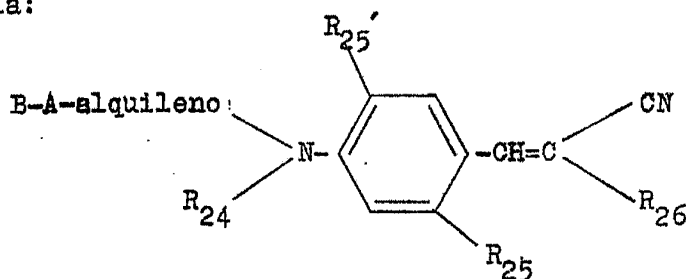
fórmula:



donde A, R₁₉, R₂₂ y R₂₃ tienen los significados indicados en las reivindicaciones 5 y 7.

10

10 .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de fórmula:



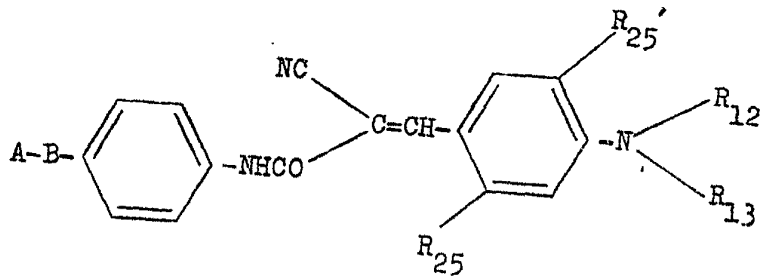
20

donde R₂₄ significa hidrógeno, C₁-C₄-alquilo ó C₁-C₄-alquilo sustituido por halógeno, hidroxilo, C₁-C₄-alcoxi, C₁-C₄-alcoxi carbonilo ó C₁-C₄-alquilcarbonilo, R₂₅ y R_{25'} significan hidrógeno, halógeno, C₁-C₄-alquilo ó C₁-C₄-alcoxi, R₂₆ significa C₁-C₄-alquilsulfonilo, carbamilo, C₁-C₄-alcoxicarbonylo ó, preferentemente, ciano, y A, B y "alquilenos" tienen los significados indicados en las reivindicaciones 1 y 6.

25

11 .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de fórmula:

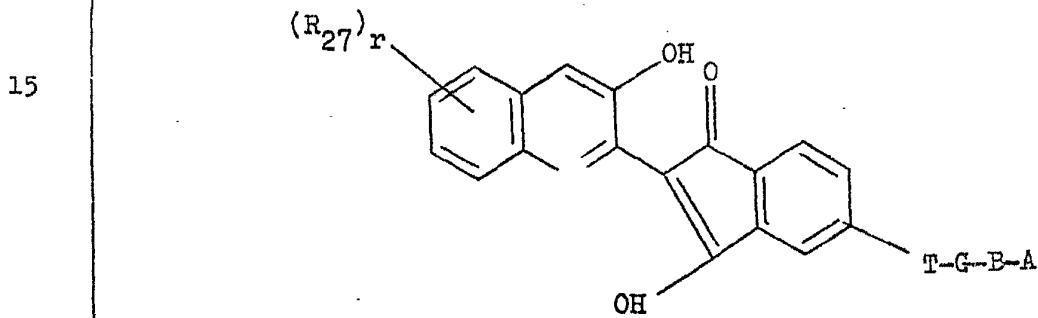
25



5 donde R_{12} y R_{13} significan hidrógeno ó C_{1-4} -alquilo, en caso dado monosustituido por OH, CN, halógeno, C_{1-4} -alcoxi, C_{1-4} -alcoxicarbonilo, C_{1-4} -alquilcarboniloxi y A, B, R_{25} y R_{25}' tienen los significados indicados en la reivindicación 10.

10 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de bisestirilo que se obtienen por reacción de 2 moléculas de colorante según las reivindicaciones 10 ó 11 conteniendo un grupo R_{24} hidroxisustituido, R_{12} ó R_{13} con un cloruro de ácido polivalente anhídrido de ácido o isocianato.

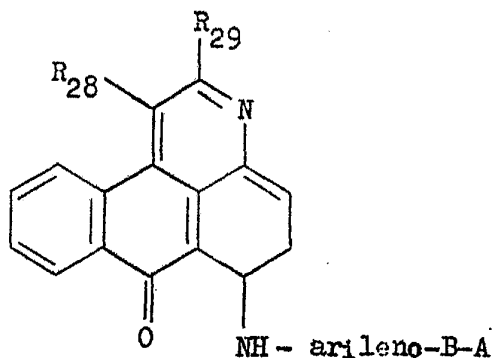
13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar los colorantes de fórmula:



donde T significa un enlace directo, -CO- ó -SO₂-, r repre -

5
senta 0 a 4, R_{27} significa halógeno, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi, C_1-C_4 -alquilcarbonilamino, formilamino ó benzoilamino ó dos grupos R_{27} juntos representan los miembros restantes de un anillo de benceno condensado y G representa C_1-C_4 -alquileno ó fenileno, que en caso dado están sustituidos por R_1 y que están enlazados bien directamente ó a través de NH ú O, y A, B, R_1 y "alquileno" tienen los significados indicados en las reivindicaciones 1, 2 y 6.

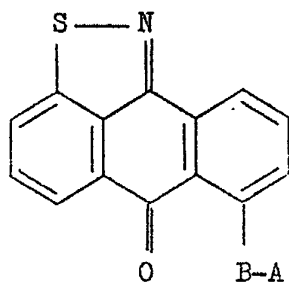
10
14 .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula:



20
25
donde R_{28} significa C_1-C_4 -alcoxicarbonilo, C_1-C_4 -alquilcarbonilo ó benzoilo, R_{29} significa hidroxilo, C_1-C_4 -alquilo ó un grupo fenilo, en caso dado sustituido por halógeno, NO_2 , CH, CF_3 , $CONH_2$, SO_2NH_2 , C_1-C_4 -alquilo y/ó C_1-C_4 -alcoxi, "arileno" significa un grupo fenileno, en caso dado sustituido por halógeno, NO_2 , C_1-C_4 -alquilo ó C_1-C_4 -alcoxi y A y B tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

15 .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula:

5



donde A y B tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

10

16 .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula:

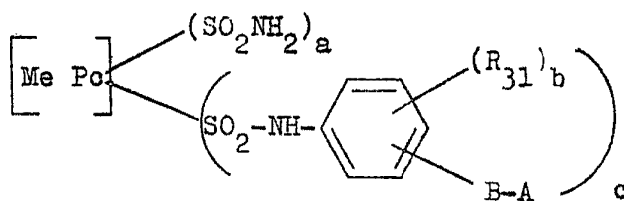


15

donde L significa una ftaloperinona, en caso dado halogenada, naftaloperinona, benzoilbenzimidazol ó naftoilbenzimidazol y T, G, B y A tienen los significados indicados en la reivindicación 12.

17 .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula:

20

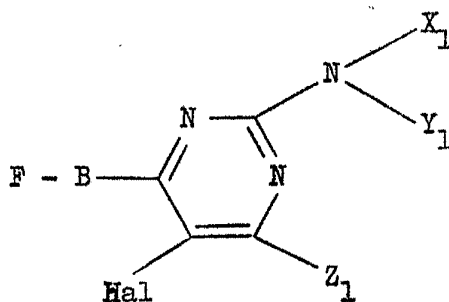


25

donde A y B tienen los significados indicados en la reivindicación 1, Me significa Cu, Ni ó Co, a representa 0 ó 3, b re

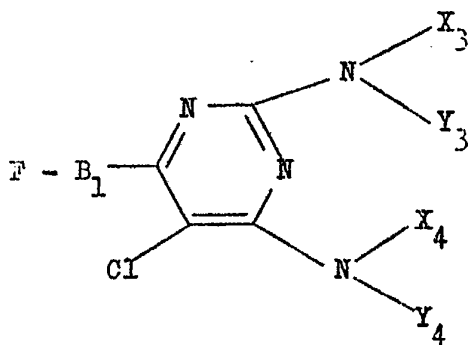
presenta 1 a 4, c representa 1 a 4 y R₃₁ significa H, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi, halógeno, carbamilo ó sulfamilo.

18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula:



donde F, B, Hal, X₁, Y₁ y Z₁ tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

19.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula:



25

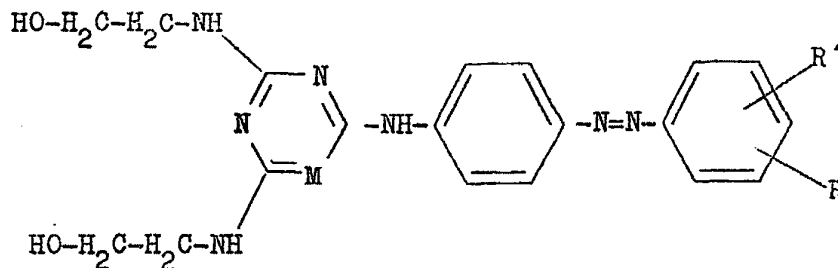
donde B₁ significa O, NR-CO ó NR, R significa H ó C₁-C₄-alquilo, X₃ significa un grupo ω-hidroxi-alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, X₄, Y₃ e Y₄ significan hidrógeno, C₁-C₄-alquilo ó C₁-C₆-ω-hidroxi-alquilo bajo la condición de que como mínimo uno de los grupos X₄, Y₃ e Y₄ sean un grupo ω-hidroxi-

quilo y F tiene el significado indicado en la reivindicación 1.

20 .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula:

5

10



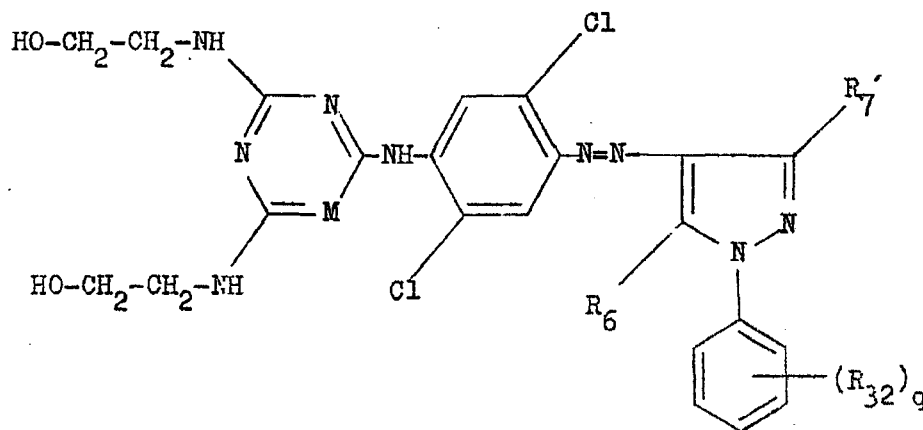
donde R' significa H, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -hidroxialquilo ó polioxialquileno, M significa C-Cl ó N y R significa H ó C_1-C_4 -alquilo y el grupo OH fenólico se encuentre en la posición o ó p con respecto al grupo azóico.

15

21 .- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar colorantes de fórmula:

20

25

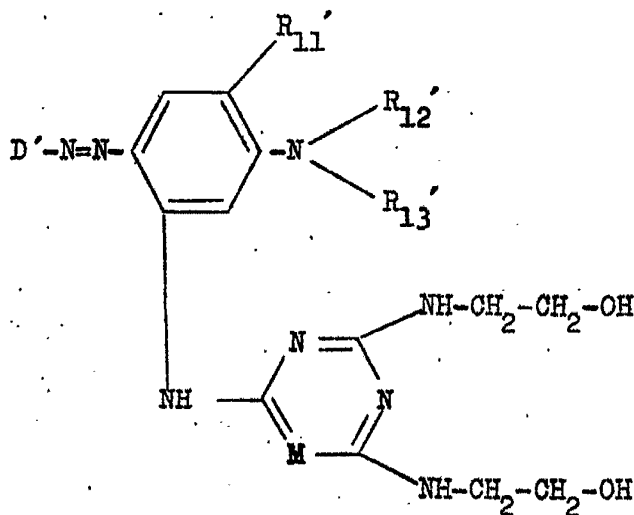


donde M significa C-Cl ó N, R₆ significa OH ó NH₂, R₇' signifi-
fica CH₃, CN, CONH₂, C₁-C₄-alcoxicarbonilo, NH₂, acetilamino,
benzoilamino ó C₁-C₄-alquilamino, R₃₂ significa cloro ó meti-
lo y q representa 0, 1 ó 2.

5

22' .- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se hacen reaccionar colorantes de
fórmula:

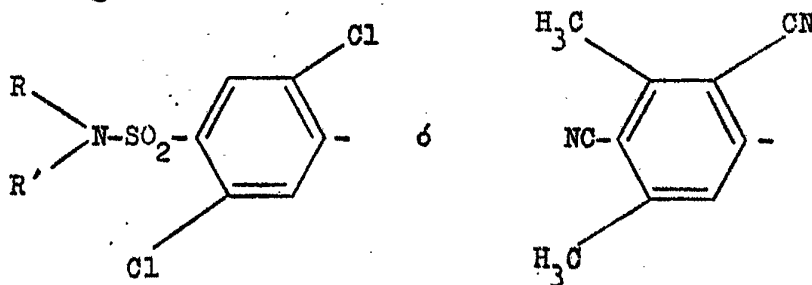
10



15

donde D significa:

20



25

r y R' significan hidrógeno ó metilo, R₁₁' significa hidróge-
no, metoxi ó etoxi y R₁₂' y R₁₃' significan hidrógeno, C₁-C₄-
-alquilo, hidroxietilo, cianocetilo, halógeno-C₁-C₄-alquilo ó
C₁-C₄-alquilcarboniloxietilo.

23.- Procedimiento para teñir resinas de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 76 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 29 DIC. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MOJER
s. n.º Firmador: L. Greta Fernández

