



439.930

PATENTE DE INVENCION  
Le A 15 624-Sp.

Int. Cl.:	CoYL
-----------	------

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES SINTETICOS DE  
POLIURETANO.

-----

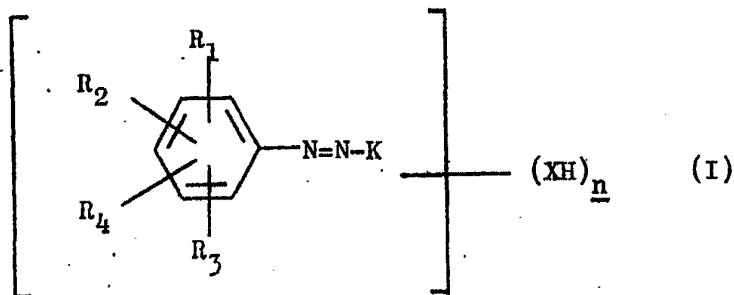
*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-  
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-  
deral Alemana.

-----

El objeto de la invención es un procedimiento para  
teñir materiales sintéticos de poliuretano con colorantes,  
que son adecuados para su incorporación en el material sin-  
tético bajo desarrollo de enlaces covalentes, caracterizado  
5 porque, antes o durante la reacción de poliadición, en la mez

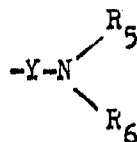


cla de reacción o en uno de los componentes de la misma, se incorporan colorantes de fórmula



5 donde  $R_1$  significa ciano, halógeno, alquilo, trifluórmétilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, aralquilsulfonilo, carbamoilo, en caso dado mono- o disustituído, o sulfamoilo, carbalcoxi  
o, junto con  $R_2$  significa los miembros restantes de un anillo  
bencénico condensado en la posición 2 ó 3 con respecto al gru  
10 po azóico,  $R_2$  significa hidrógeno, halógeno, trifluórmétilo, alquilo o, junto con  $R_1$ , los miembros restantes de un anillo  
bencénico condensado en la posición 2 y 3 con respecto al gru  
po azóico,  $R_3$  significa hidrógeno, halógeno, ciano, alcoxi o  
alquilo y  $R_4$  significa hidrógeno, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, aralquilsulfonilo o

15



20

donde  $R_5$  significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo, hetarilo o, junto con  $R_6$  y el átomo de nitrógeno, el resto de un heterociclo,  $R_6$  significa hidrógeno, alquilo, aralquilo, arilo o, junto con  $R_5$  y el átomo de nitrógeno, el resto de un heterociclo e Y significa  $SO_2$  o CO, K significa



5 un componente de copulación de la serie de los indoles o de los 5-aminopirazoles; X significa O, NH o N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo y n significa 1, 2, 3 ó 4, y donde el grupo XH está enlazado a uno o varios sustituyentes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> o a un sustituyente del componente de copulación.

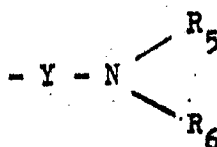
Átomos de halógeno R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> adecuados, son, especialmente, cloro y bromo.

10 Alquilsulfonilo R<sub>1</sub> o R<sub>4</sub> adecuado, es, especialmente, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonilo, que puede estar ulteriormente sustituido por OH, CN, Cl o Br, tal como metilsulfonilo, etilsulfonilo ó 2-cianetilsulfonilo.

Arilsulfonilo R<sub>1</sub> o R<sub>4</sub> adecuado, es, por ejemplo, fenilsulfonilo; en caso dado ulteriormente sustituido por cloro, bromo, metilo, metoxi o ciano.

15 Aralquilsulfonilo R<sub>1</sub> o R<sub>4</sub> adecuado, es, por ejemplo, bencil- o fenetilsulfonilo, en caso dado ulteriormente sustituido por cloro, bromo, metilo, metoxi o ciano.

Los grupos sulfamilo y carbamilo R<sub>1</sub> corresponden a la fórmula



25 Grupos carbaloxi R<sub>1</sub> adecuados contienen 1 a 4 átomos de carbono en la parte alcoxi y pueden estar ulteriormente sustituidos, por ejemplo, por hidroxilo, cloro, bromo, ciano, amino, metil- y etilamino, fenilo, clorofenilo o toliilo, por ejemplo, carbometoxi, carboetoxi, carbopropoxi, carbobutoxi, carbo-2-hidroxi-etoxi, carbobenciloxi, carbo-2-cloroetoxi.



Alquilo  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  adecuado, es, especialmente,  $C_1-C_4$ -alquilo, que puede estar sustituido por ciano, halógeno o hidrógeno, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo,  $\beta$ -cianetilo o  $\beta$ -hidroxietilo.

5 Alquilo  $R_5$  y  $R_6$  adecuado, es, especialmente,  $C_1-C_6$ -alquilo, que puede estar sustituido, por ejemplo, por hidroxilo, amino, metilamino, etilamino, cloro, bromo, ciano,  $C_1-C_4$ -alcoxi y  $C_1-C_4$ -alcoxicarbonilo.

10 Alcoxi  $R_3$  adecuado, es, por ejemplo,  $C_1-C_4$ -alcoxi, que en caso dado está ulteriormente sustituido, por ejemplo, por hidroxilo, tal como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y  $\beta$ -hidroxietoxi.

Cicloalquilo  $R_5$  adecuado, es, especialmente, ciclo-pentilo y ciclohexilo.

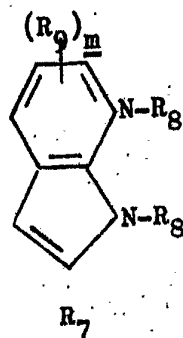
15 Arilo  $R_5$  y  $R_6$  adecuado, es, bencilo, 1- y 2-fenil-etilo, que pueden estar ulteriormente sustituidos por cloro, bromo, ciano,  $C_1-C_4$ -alcoxi, especialmente, sin embargo, bencilo, 1- ó bien 2-fenstilo.

20 Arilo  $R_5$  y  $R_6$  adecuado, es, especialmente, fenilo o naftilo, en caso dado sustituido por  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_1-C_4$ -alcoxi, cloro, bromo, ciano o trifluórometilo.

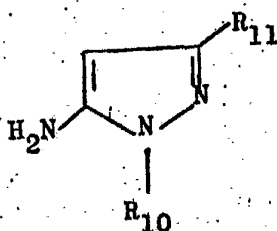
Hetarilo  $R_5$  adecuado, es, por ejemplo, 3-sulfolanilo, 2-benzotiazolilo y 2-imidazolilo.

25 Heterociclos formados de  $R_5$ ,  $R_6$  y el átomo de nitrógeno, adecuados, son, por ejemplo, pirrolidinilo, piperidinilo y morfolinilo.

Componentes de copulación KH adecuados, de la serie indol o bien 5-aminopirazol, son aquellos de fórmula



(II)



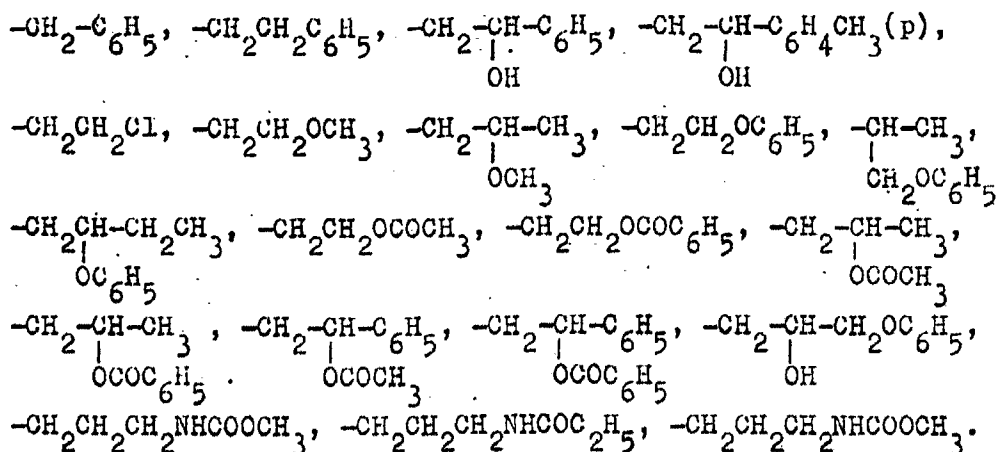
(III)

5 donde  $R_7$  significa alquilo o arilo,  $R_8$  significa hidrógeno o alquilo,  $R_9$  significa hidrógeno, halógeno, alquilo, alcoxi o ciano,  $m$  representa 1 ó 2,  $R_{10}$  significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo o arilo o el resto de un heterociclo,  $R_{11}$  significa alquilo, arilo, carbalcoxi o carbamoilo.

Grupos alquilo  $R_7$  adecuados, son, especialmente, los grupos  $C_{1-4}$ -alquilo insustituídos, tales como metilo, etilo, propilo, n-butilo e isobutilo.

10 Grupos arilo  $R_7$  adecuados, son, especialmente, los restos fenilo o naftilo, en caso dado ulteriormente sustituidos por cloro, bromo, metilo, metoxi o fenilo, tales como fenilo, naftilo, p-bifenilo, 4-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, 4-bromofenilo, 4-metilfenilo ó 4-metoxifenilo.

15 Grupos alquilo  $R_8$  adecuados, son aquellos con 1-8 átomos de carbono, especialmente los restos  $C_{1-4}$ -alquilo, que están ulteriormente sustituidos por  $-CN$ ,  $-CONH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-C_6H_5$ ,  $-OH$ ,  $-OC_{1-4}$ -alquilo, O-fenilo,  $-O-COC_{1-4}$ -alquilo,  $-OCOC_6H_5$ ,  $-NHCOOC_{1-4}$ -alquilo,  $-NHCOC_{1-4}$ -alquilo, por ejemplo,  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-C_4H_9$ ,  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-CH_2CH_2CONH_2$ ,  $-CH_2CH_2COOH$ ,  $-CH_2CH_2OH$ ,  $-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ ,  $-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$ ,  $-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}(OH)(CH_2)_5CH_3$ ,  $-CH-CH_3$ ,  $-CH-CH_2CH_3$ ,  $\underset{OH}{\underset{|}{CH}}$ ,  $\underset{OH}{\underset{|}{CH}}$



5

Grupos alquilo y alcoxi  $R_9$  adecuados, con 1-4 átomos de carbono, son, por ejemplo,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $1-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $n-\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{OC}_4\text{H}_9$ . Bajo halógeno se entiende especialmente cloro, bromo y flúor.

10

Grupos alquilo  $R_{10}$  adecuados, son los grupos  $\text{C}_1-\text{C}_6$ -alquilo, que pueden estar sustituidos por sustituyentes no ionógenos, tales como, por ejemplo, cloro, bromo, ciano,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -alcoxi, carbamoilo, alcoxicarbamoilo con 1-4 átomos de carbono en el resto alcoxi, o hidroxilo, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, isohexilo, 1,1-dimetoxi-propil-(2), 2-cianetilo, 4-hidroxi-butilo, 1-hidroxi-propilo-(2), 1,2-dihidroxi-butilo-(3), 2,3-dihidroxi-propilo, (2-hidroxi-etilo)-oxietilo-(2), 2-(2-hidroxi-etoxicarbonilo)-etilo, 2-hidroxi-etilo, 3-hidroxi-propilo.

15

20

Restos cicloalquilo  $R_{10}$  adecuados, son, especialmente, ciclohexilo y ciclopentilo.

25

Restos aralquilo  $R_{10}$  adecuados, son, especialmente, los restos bencilo y 1- ó bien 2-fenetilo, que pueden estar sustituidos por sustituyentes no ionógenos, tales como hidroxilo, cloro, bromo, ciano,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -alquilo o  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -alcoxi, por



ejemplo, bencilo, 4-clorobencilo, 4-hidroxibencilo, 4-metoxibencilo, 1-fenetilo ó 2-fenetilo.

Arilo  $R_{10}$  adecuado es fenilo o naftilo, que puede estar sustituido por sustituyentes no ionógenos, tales como  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_1-C_4$ -alcoxi, hidroxí, cloro, bromo, ciano, carbamoilo mono- o disustituido o sulfamoilo, o carbalcoxi con 1-4 átomos de carbono en el resto alcoxi, y donde los grupos  $C_1-C_4$ -alquilo pueden llevar ulteriores sustituyentes no ionógenos, ante todo hidroxí, tales como, por ejemplo, fenilo, 2-clorofenilo, 2,5-diclorofenilo, 4-clorofenilo, 4-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-hidroximetilfenilo, 3-cloro-4-hidroximetilfenilo, 4-hidroxifenilo, 2- $\overline{N}$ -(2-hidroxietil)-sulfamoil/-fenilo, 2- $\overline{N,N}$ -bis-(2-hidroxietil)-sulfamoil/-fenilo, 4-(N-metilsulfamoil)-fenilo, 4- $\overline{N}$ -metil-N-(2-hidroxipropil)-sulfamoil/-fenilo, 4- $\overline{N,N}$ -bis-(2-hidroxibutil)-sulfamoil/-fenilo, 4-metoxifenilo, 2-cianofenilo ó 4-carbometoxifenilo.

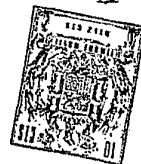
Restos heterocíclicos  $R_{10}$  adecuados, son, por ejemplo, el resto 3-sulfolanilo o el resto 2-benzotiazolilo.

Alquilo  $R_{11}$  adecuado es  $C_1-C_2$ -alquilo, especialmente  $C_1-C_2$ -alquilo insustituido.

Arilo  $R_{11}$  adecuado es, por ejemplo, fenilo u o-, m- o bien p-tolilo.

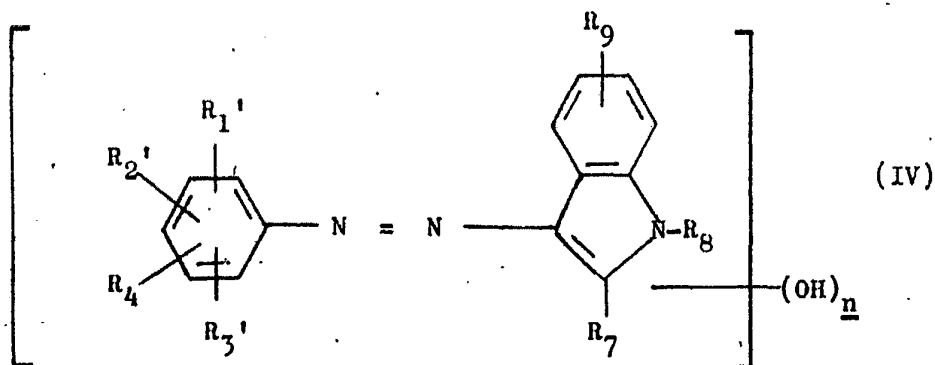
El carbalcoxi  $R_{11}$  adecuado tiene, especialmente, 1-4 átomos de carbono en el resto alcoxi y es, por ejemplo, carbometoxi, carboetoxi, carbopropoxi o carbobutoxi.

El carbamoilo  $R_{11}$  adecuado es carbamoilo mono- o disustituido, entrando en consideración como sustituyentes especialmente los grupos  $C_1-C_4$ -alquilo que, en caso dado, es-



tán sustituidos por hidroxí.

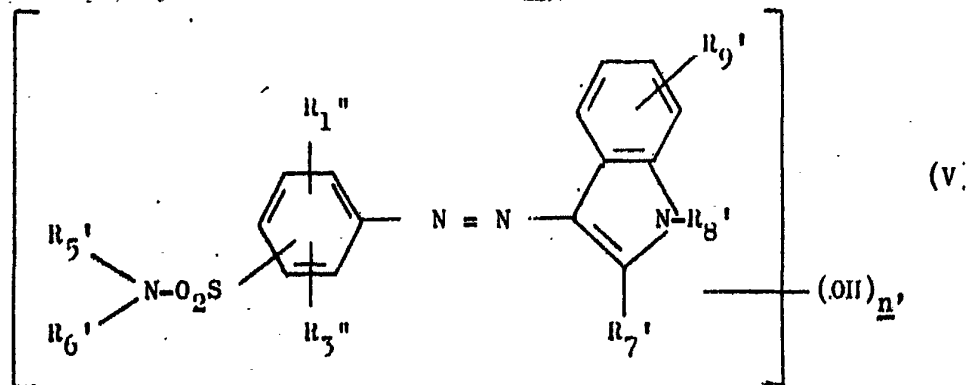
Colorantes preferentes corresponden a la fórmula



5 donde  $R_4$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  y  $n$  tienen los significados anteriormente indicados y donde  $R_1$  significa ciano, halógeno, trifluorometilo, metilo, carbamoilo en caso dado mono- o disustituído por  $C_1-C_6$ -alquilo o sulfamoilo,  $R_2$  significa hidrógeno, ciano, halógeno, metoxi o metilo,  $R_3$  significa hidrógeno, halógeno, metilo o trifluormetilo y los grupos OH están enlazados a la molécula a través de restos alquilenos.

10

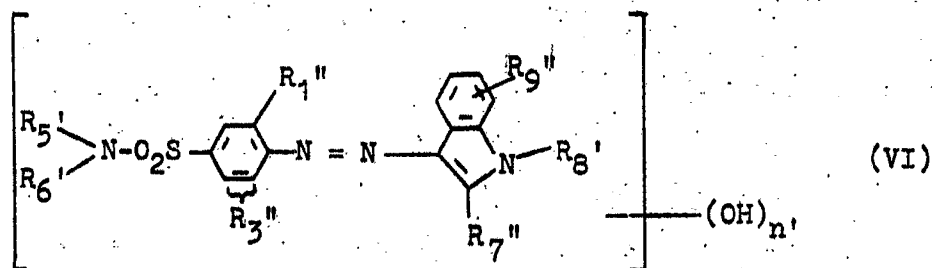
Colorantes especialmente preferentes corresponden a la fórmula



15 donde  $R_1''$  significa ciano, cloro, bromo o metilo,  $R_3''$  significa hidrógeno, cloro, bromo o metilo,  $R_5'$  significa hidrógeno,

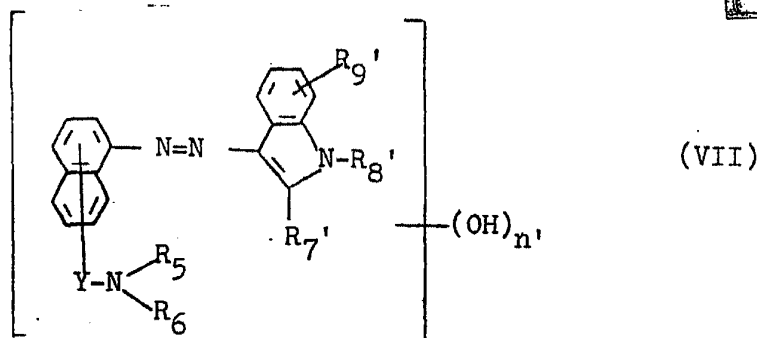


alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, ciano, cloro, bromo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, ciclohexilo, bencilo, fenetilo, fenilo, toluilo o, junto con R<sub>6</sub>' y el átomo de nitrógeno, significan pirrolidinilo, piperidinilo o morfolinilo, R<sub>6</sub>' significa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, ciano, cloro, bromo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, bencilo, fenetilo, fenilo o toluilo o, junto con R<sub>5</sub>' y el átomo de nitrógeno, significan pirrolidinilo, piperidinilo o morfolinilo, R<sub>7</sub>' significa metilo, etilo, fenilo; o-, m- o p-clorofenilo, o-, m- o p-bromofenilo, o-, m- o p-metoxifenilo o bifenilo, R<sub>8</sub>' significa hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, en caso dado sustituido por OH, CN, CONH<sub>2</sub> o COOH, R<sub>9</sub>' significa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, cloro o bromo y n' significa 1, 2 ó 3, y donde los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos; y, en especial, a la fórmula

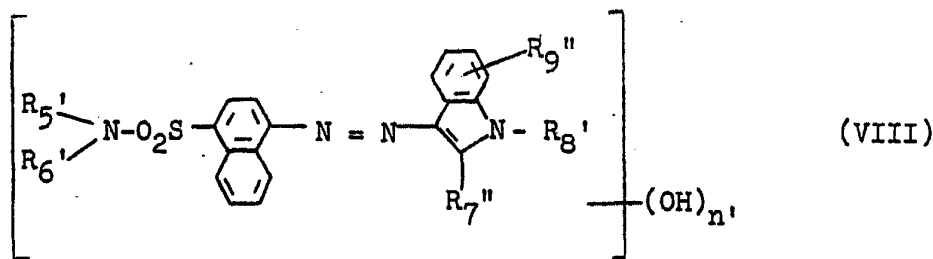


donde R<sub>1</sub>'', R<sub>3</sub>'', R<sub>5</sub>'', R<sub>6</sub>'', R<sub>8</sub>' y n' tienen los significados anteriormente indicados, y donde R<sub>7</sub>'' significa metilo, etilo, fenilo, p-bifenilo, u o-, m- o p-clorofenilo, R<sub>9</sub>'' significa hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi o etoxi y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos.

Otros colorantes preferentes son aquéllos de fórmula

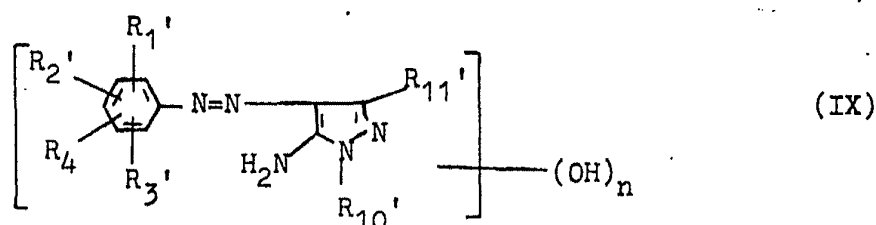


5 donde  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $Y$ ,  $R_7'$ ,  $R_8'$ ,  $R_9'$  y  $n'$  tienen los significados anteriormente indicados y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos, en especial aquéllos de fórmula



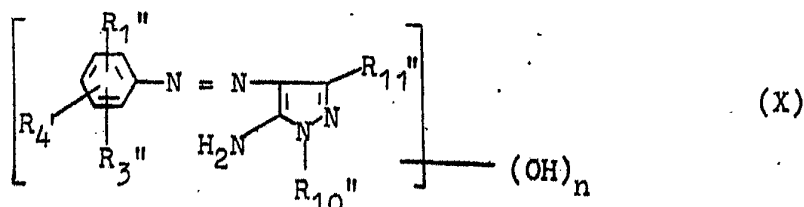
donde  $R_5'$ ,  $R_6'$ ,  $R_7''$ ,  $R_8'$ ,  $R_9''$  y  $n'$  tienen los significados arriba indicados y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos.

10 Otros colorantes preferentes son aquéllos de fórmula





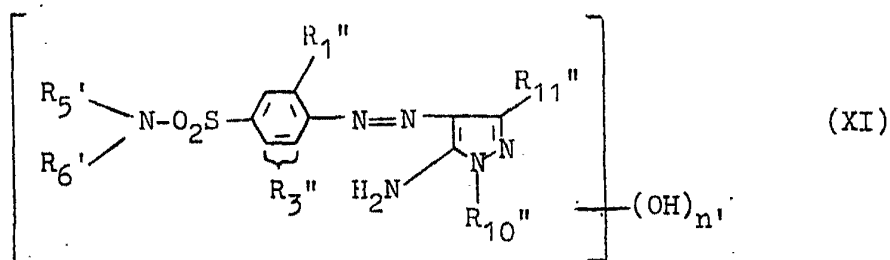
donde  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$  y n tienen los significados anteriormente indicados,  $R_{10}'$  significa hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo o ciano, bencilo, 2-fenetilo, carbamoilo, en caso dado mono- o bien disustituido por  $C_1-C_6$ -alquilo, o sulfamoilo, o fenilo sustituido por cloro o metilo o por 3-sulfolanilo,  $R_{11}'$  significa metilo, etilo o  $C_2-C_5$ -carboalcoxi y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos, en especial aquéllos de fórmula



donde  $R_1''$ ,  $R_3''$  y n tienen los significados anteriormente indicados,  $R_4'$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilsulfonilo insustituido, fenilsulfonilo o un resto

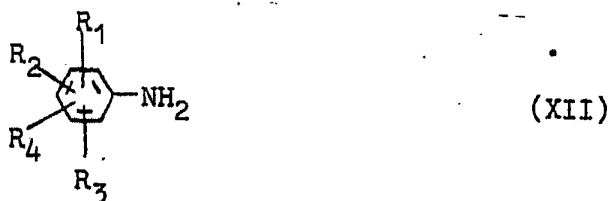
$R_5'$  \ N-Y-, donde  $R_5'$ ,  $R_6'$  e Y tienen los significados anteriormente

indicados,  $R_{10}''$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, fenilo, en caso dado sustituido por cloro, metilo o bien por sulfamoilo mono- o disustituido por  $C_1-C_4$ -alquilo,  $R_{11}''$  significa metilo y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos, especialmente de fórmula



donde  $R_1''$ ,  $R_3''$ ,  $R_5'$ ,  $R_6'$ ,  $R_{10}''$ ,  $R_{11}''$  y  $n'$  tienen los significados anteriormente indicados y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos.

5 Los colorantes se obtienen por copulación de aminas diazotadas de fórmula



10 con componentes de copulación de fórmulas (II) o (III) donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $m$  tienen los significados indicados, según procedimientos en sí usuales.

Aminas de fórmula XII adecuadas, son, por ejemplo:

- 4,6-dicloro-anilín-2-(N,N-dimetilsulfonamida),
- 4,6-dicloro-anilín-2-(N-metilsulfonamida),
- 4,5-dicloro-anilín-4-(N-metilsulfonamida),
- 15 4,5-dicloro-anilín-4- $\sqrt{N}$ -(3-hidroxibutil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 4,5-dicloro-anilín-4-(N-bencil-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilín-4-(N-2-metoxietil-sulfonamida),
- N-(2,5-dicloro-4-amino-benceno-sulfonil)-morfolina,



- N-(2,5-dicloro-4-amino-benceno-sulfonil-piperidina,
- 2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -sulfolanil-(3)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -metil-N-sulfolanil-(3)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N-metoxipropil-sulfonamida),
- 5 2,5-dicloro-anilin-4-(N-isopropil-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(2-feniletil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 4,5-dicloro-anilin-2-(N,N-dimetil-sulfonamida),
- 4,5-dicloro-anilin-2-(N,N-dietyl-sulfonamida),
- 4,5-dicloro-anilin-2-(N-etyl-sulfonamida),
- 10 2,5-dicloro-anilin-4-sulfonamida,
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N-metil-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N-etyl-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N-propil-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N-butyl-sulfonamida),
- 15 2,5-dicloro-anilin-4-(N-bencil-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N-fenil-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(m-tolil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(3-cloropropil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 20 2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(3-hidroxi-propil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(3-hidroxi-butyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N-clolohexil-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N,N-dimetil-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N,N-dietyl-sulfonamida),
- 25 2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ ,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N,N-tetrametilen-sulfonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N,N-pentametilen-sulfonamida),
- 2,6-dicloro-anilin-4-sulfonamida,
- 2,6-dicloro-anilin-4-(N-metil-sulfonamida),
- 30 2,6-dicloro-anilin-4-(N-etyl-sulfonamida),



- 2,6-dicloro-anilin-4- $\overline{N}$ -(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\overline{7}$ ,  
2,6-dicloro-anilin-4-(N-bencil-sulfonamida),  
2,6-dicloro-anilin-4-(N-fenil-sulfonamida),  
2,6-dicloro-anilin-4- $\overline{N}$ -(3-hidroxi-butyl)-sulfonamida $\overline{7}$ ,  
5 2,6-dicloro-anilin-4-(N,N-dietyl-sulfonamida),  
2,6-dicloro-anilin-4-(N-metil-N-fenil-sulfonamida),  
1-metil-anilin-2,4-bis-(N-etyl-sulfonamida),  
1-metil-anilin-2,4-bis- $\overline{N}$ -(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\overline{7}$ ,  
2,6-dicloro-anilin-4- $\overline{N}$ -metil-N-(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\overline{7}$ ,  
10 2,6-dicloro-anilin-4-(N,N-pentametilen-sulfonamida),  
2,6-dicloro-anilin-4- $\overline{N}$ ,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\overline{7}$ ,  
2-cloro-5-bromo-anilin-4-(N,N-dimetil-sulfonamida),  
2-cloro-5-bromo-anilin-4-(N-etyl-sulfonamida),  
2-cloro-5-bromo-anilin-4-(N-bencil-sulfonamida),  
15 2-cloro-5-bromo-anilin-4- $\overline{N}$ ,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\overline{7}$ ,  
2-cloro-5-bromo-anilin-4-(N-ciclohexil-sulfonamida),  
2-cloro-5-bromo-anilin-4-(N,N-dipropil-sulfonamida),  
2-bromo-5-cloro-anilin-4-(N,N-dimetil-sulfonamida),  
2-bromo-5-cloro-anilin-4- $\overline{N}$ -(2-hidroxi-propil)-sulfonamida $\overline{7}$ ,  
20 2-bromo-5-cloro-anilin-4-(N-etyl-sulfonamida),  
2-cloro-6-bromo-anilin-4-(N-metil-sulfonamida),  
2-cloro-6-bromo-anilin-4-(N,N-dietyl-sulfonamida),  
2-cloro-6-bromo-anilin-4-(N-fenil-sulfonamida),  
2,5-dibromo-anilin-4-(N-bencil-sulfonamida),  
25 2,5-dibromo-anilin-4-(N,N-dietyl-sulfonamida),  
2,5-dibromo-anilin-4-(N,N-pentametilen-sulfonamida),  
2,5-dibromo-anilin-4- $\overline{N}$ -metil-N-(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\overline{7}$ ,  
2,6-dibromo-anilin-4-(N,N-dimetil-sulfonamida),  
2,6-dibromo-anilin-4- $\overline{N}$ -(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\overline{7}$ ,  
30 2,6-dibromo-anilin-4-(N-propil-sulfonamida),  
2,6-dibromo-anilin-4-(N-butyl-sulfonamida),

- 2-cloro-6-metil-anilin-4-(N-metil-sulfonamida),  
2-cloro-6-metil-anilin-4-sulfonamida,  
2-cloro-6-metil-anilin-4-(N,N-dietil-sulfonamida),  
4-cloro-6-metil-anilin-2-(N,N-dietil-sulfonamida),  
5 4-cloro-6-metil-anilin-2- $\sqrt{N}$ -(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
4-cloro-6-metil-anilin-2-(N,N-dimetil-sulfonamida),  
4-cloro-5-metil-anilin-2-(N,N-dietil-sulfonamida),  
4-cloro-5-metil-anilin-2-(N,N-dimetil-sulfonamida),  
6-cloro-anilin-2,4-bis-(N-etilsulfonamida),  
10 2-trifluórmetyl-5-cloro-anilin-4-(N-metilsulfonamida),  
2-trifluórmetyl-5-cloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
2,5,6-tricloro-anilin-3-sulfonamida,  
2,5,6-tricloro-anilin-3-(N-metil-sulfonamida),  
15 2,5,6-tricloro-anilin-3- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
2,5,6-tricloro-anilin-3-(N,N-dietil-sulfonamida),  
2-cloro-anilin-4-(N,N-dietil-sulfonamida),  
2-cloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ ,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
20 2-cloro-anilin-5- $\sqrt{N}$ ,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
2-cloro-anilin-5-(N-etil-sulfonamida),  
2-cian-anilin-4-(N,N-dipropil-sulfonamida),  
2-cian-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(2-hidroxi-propil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
2,5-dician-anilin-4-(N,N-dietil-sulfonamida),  
25 2,6-dician-anilin-4-(N-metil-sulfonamida),  
2,6-dician-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(2-hidroxi-propil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
2,5-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(3-aminopropil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
2-cloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(3-metilamino-propil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
1-amino-naftalin-4-(N,N-dimetil-sulfonamida),  
30 1-amino-naftalin-4- $\sqrt{N}$ ,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
1-amino-naftalin-4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-cianetyl)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,  
1-amino-naftalin-4- $\sqrt{N}$ -(2-fenyletil)-sulfonamida $\sqrt{}$ ,



- 2-metilsulfonil-anilin-4-(N-etil-sulfonamida),
- 2-[2-cianetil]-sulfonil-anilin-4-(N-metil-sulfonilamida),
- 4-etilsulfonil-anilin-2-(N-metilsulfonamida),
- 2,4-dicloro-anilin-5-(N,N-dietilcarbonamida),
- 5 2,4-dicloro-anilin-5-[N-(2-hidroxietil)-N-metil-carbonamida],
- 2,4-dicloro-anilin-5-[N,N-bis-(2-hidroxietil)-carbonamida],
- 2-cloro-4-metil-anilin-5-(N,N-dimetilcarbonamida),
- 2-cloro-4-metil-anilin-5-(N-metil-N-bencil-carbonamida),
- 2-cloro-anilin-5-[N-metil-N-(2-hidroxietil)-carbonamida],
- 10 2-trifluórmetil-anilin-4-(N,N-dimetilcarbonamida),
- 2,5-dicloro-anilin-4-[N,N-bis-(2-hidroxietil)-carbonamida],
- 2,5-dicloro-anilin-4-[N-metil-N-(2-hidroxietil)-carbonamida],
- 2,5-dicloro-anilin-4-(N-ciclohexil-carbonamida),
- 4-cloro-anilin-2-(N,N-dimetil-carbonamida),
- 15 4-cloro-anilin-2-(N-etil-carbonamida),
- 4,6-dicloro-anilin-2-(N,N-dietil-carbonamida),
- 4,6-dicloro-anilin-2-(N-metil-N-bencil-carbonamida),
- 4,6-dibromo-anilin-2-(N,N-dietil-carbonamida),
- 2,4,5-tricloro-anilina,
- 20 2,4-dicloro-anilina,
- 4-metilsulfonil-anilina,
- 2,4-dibromo-anilina,
- 2-metil-4-cloro-anilina,
- 2-trifluórmetil-4-cloro-anilina,
- 25 2-carbometoxi-4-cloro-anilina,
- 2,5-bis-carboetoxi-anilina,
- 2,5-bis-(N-metil-carbamoil)-anilina,
- 2-cloro-4-carbopropoxi-anilina,
- 2-cloro-4-metilsulfonil-anilina,
- 30 2-cian-5-cloranilina,



- 3,4-diciananilina,
- 2,5-dicloro-4-cian-anilina,
- 3-cloro-4-ciananilina,
- 2,4-diciananilina,
- 5 2,4-dician-6-cloranilina,
- 2,5-dicloro-4-ciananilina,
- 2,6-dician-4-metoxicarbonilanilina,
- 2,4-dician-3,5-dimetilanilina,
- 2,5-diciananilina,
- 10 2,6-dician-4-metilanilina,
- 2,5-dician-4,6-dicloroanilina,
- 2,6-dician-4-cloroanilina,
- 2,4,6-triciananilina,
- 2,5-dician-4-bromoanilina,
- 15 2,3,4-tricloro-6-ciananilina,
- 2-carboxi-4-ciananilina,
- 2,4-dician-6-metilanilina,
- 2-metoxi-4-ciananilina,
- 2,6-dicloro-4-ciananilina,
- 20 2,3,6-tricloro-4-ciananilina,
- 2-cian-4-(2-hidroxi-etil)-anilina,
- 2-cian-4-metilsulfonilanilina,
- 2-cian-4-fenilsulfonilanilina,
- 2-metilsulfonil-4-cloro-anilina.

25           Componentes de copulación de fórmula II adecuados,  
de la serie de los indoles, son, por ejemplo:

- 2-metil-indol,
- 1,2-dimetil-indol,
- 1-(2-cianetil)-2-metil-indol,
- 30 2-(2-metil-indolil-(1))-propionamida,



- ácido 2-(2-metil-indolil-(1))-propiónico,  
2,5-dimetil-indol,  
2,4-dimetil-7-metoxi-indol,  
2-metil-5-etoxi-indol,  
5 2-metil-5-cloroindol,  
2-metil-6-cloro-indol,  
2-metil-5-nitro-indol,  
2-metil-5-cian-indol,  
2-metil-7-clorò-indol,  
10 2-metil-5-flúor-indol,  
2-metil-5-bromo-indol,  
2-metil-5,7-dicloro-indol,  
1-(2-cianetil)-2,6-dimetil-indol,  
2-etil-indol,  
15 2-butil-indol,  
2-fenil-indol,  
2-(4-metilfenil)-indol,  
2-(4-clorofenil)-indol,  
2-(4-bromofenil)-indol,  
20 2-(2,4-diclorofenil)-indol,  
2-(4-metoxifenil)-indol,  
2-(p-bifenilil)-indol,  
2-(2-naftil)-indol,  
1-metil-2-fenil-indol,  
25 1-metil-2-(4-metilfenil)-indol,  
1-metil-2-(4-clorofenil)-indol,  
1-metil-2-(4-bromofenil)-indol,  
1-metil-2-(2,4-diclorofenil)-indol,  
1-metil-2-(4-metoxifenil)-indol,  
30 1-metil-2-(p-bifenilil)-indol,



- 1-metil-2-(2-naftil)-indol,  
1-etil-2-fenil-indol,  
1-etil-2-(4-clorofenil)-indol,  
1-(2-cianetil)-2-fenil-indol,  
5 1-(2-cianetil)-2-(4-metilfenil)-indol,  
1-(2-aminocarboniletel)-2-fenil-indol,  
1-(2-aminocarboniletel)-2-(4-bromofenil)-indol,  
1-(2-carboxietel)-2-fenil-indol,  
1-bencil-2-fenil-indol,  
10 1-(2-fenetil)-2-fenil-indol,  
1-(2-fenetil)-2-(4-metilfenil)-indol,  
1-(2-hidroxietyl)-2-fenil-indol,  
1-(2-hidroxietyl)-2-(4-clorofenil)-indol,  
1-(2-hidroxietyl)-2-(p-bifenilil)-indol,  
15 1-(2-hidroxi-propil)-2-fenil-indol,  
1-(2-hidroxi-propil)-2-(4-clorofenil)-indol,  
1-(2-hidroxi-n-butyl)-2-fenil-indol,  
1-(2-hidroxi-n-butyl)-2-(4-clorofenil)-indol,  
1-(2-hidroxi-n-butyl)-2-(4-metoxifenil)-indol,  
20 1-(2-hidroxi-n-octil)-2-fenil-indol,  
1-(2-hidroxi-2-feniletel)-2-fenil-indol,  
1-(2-hidroxi-2-feniletel)-2-(4-metoxifenil)-indol,  
1-(2-hidroxi-3-fenoxi-propil)-2-fenil-indol,  
1-(2-hidroxi-3-aliloxi-propil)-2-fenil-indol,  
25 1-(2-hidroxi-2-etoxycarbonil-etil)-2-fenil-indol,  
1-(2-acetoxi-propil)-2-fenil-indol,  
1-(2-benzoiloxi-propil)-2-fenil-indol,  
1-(2-acetoxi-n-butyl)-2-fenil-indol,  
1-(1-hidroxi-metil-etil)-2-fenil-indol,  
30 1-(1-hidroxi-metil-propil)-2-fenil-indol,  
1-(1-acetoxi-metil-etil)-2-fenil-indol,



- 1-(1-acetoximetil-propil)-2-fenil-indol,
- 1,5-dimetil-2-fenil-indol,
- 1,6-dimetil-2-fenil-indol,
- 1,7-dimetil-2-fenil-indol,
- 5 1-etil-5-metil-2-fenil-indol,
- 1-propil-5-metil-2-fenil-indol,
- 1,5-dimetil-2-(4-clorofenil)-indol,
- 1,7-dimetil-2-(4-metoxifenil)-indol,
- 1-metil-7-etil-2-fenil-indol,
- 10 1-metil-7-isopropil-2-fenil-indol,
- 1-(2-hidroxiopropil)-5-metil-2-fenil-indol,
- 1-metil-5-metoxi-2-fenil-indol,
- 1-metil-6-metoxi-2-fenil-indol,
- 1-metil-7-metoxi-2-fenil-indol,
- 15 1-metil-5-etoxi-2-fenil-indol,
- 1-metil-5-propoxi-2-fenil-indol,
- 1-(2-cianetil)-5-metoxi-2-fenil-indol,
- 1-(2-hidroxiopropil)-5-metoxi-2-fenil-indol,
- 1-(2-hidroxi-2-fenil-etil)-5-metoxi-2-fenil-indol,
- 20 1-metil-5-metoxi-2-(4-metoxifenil)-indol,
- 1-metil-5-metoxi-2-(p-bifenilil)-indol,
- 1-metil-5-cloro-2-fenil-indol,
- 1-metil-6-cloro-2-fenil-indol,
- 1-metil-7-cloro-2-fenil-indol,
- 25 1-metil-5-bromo-2-fenil-indol,
- 1-metil-5-flúor-2-fenil-indol,
- 1-(2-cianetil)-5-cloro-2-fenil-indol,
- 1-(2-hidroxiopropil)-5-bromo-2-fenil-indol,
- 1-(2-acetoxiopropil)-5-bromo-2-fenil-indol,
- 30 1-(1-hidroximetil-etil)-5-cloro-2-fenil-indol,
- 1-metil-2-fenil-5-trifluormetil-indol,



- 1-etil-2-fenil-5-trifluórmetil-indol,  
1-(2-hidroxiopropil)-2-fenil-5-trifluórmetil-indol,  
1-metil-2-fenil-5-cian-indol,  
1-metil-2-(4-metoxifenil)-5-cian-indol,  
5 1-metil-2-fenil-5-nitro-indol,  
1-metil-2-fenil-6-nitro-indol,  
1-metil-2-fenil-7-nitro-indol,  
1,5,7-trimetil-2-fenil-indol,  
1-metil-5,7-dietil-2-fenil-indol,  
10 1-metil-5,7-dimetoxi-2-fenil-indol,  
1-metil-5,7-dicloro-2-fenil-indol,  
1-metil-5,7-dibromo-2-fenil-indol,  
1-metil-5,7-bis-trifluórmetil-2-fenil-indol,  
1-(2-hidroxiopropil)-5,7-dicloro-2-fenil-indol,  
15 1-(2-hidroxiopropil)-5,7-dicloro-2-(4-metoxifenil)-indol,  
1-(2-hidroxi-2-fenil-etil)-5,7-dimetil-2-fenil-indol,  
1-(3-acetilamino-propil)-2-fenil-indol,  
1-(3-propionilamino-propil)-2-fenil-indol,  
1-(3-metoxicarbonilamino-propil)-2-fenil-indol.
- 20 Componentes de copulación de fórmula III adecuados,  
de la serie de los 5-amino-pirazoles, son, por ejemplo:
- 3-metil-5-amino-pirazol,  
1-etil-3-metil-5-amino-pirazol,  
1-propil-3-metil-5-amino-pirazol,  
25 1-iso-propil-3-metil-5-amino-pirazol,  
1-pentil-(2)-3-metil-5-amino-pirazol,  
1-(1,2-dimetil-propil)-3-metil-5-amino-pirazol,  
1-(1,3-dimetil-butil)-3-metil-5-amino-pirazol,  
1-(1,2,2-trimetil-propil)-3-metil-5-amino-pirazol,  
30 1-pentil-(3)-3-metil-5-amino-pirazol,



- 1-hexil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-heptil-(3)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(1-metil-2,2-dimetoxi-etil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 3-etil-5-amino-pirazol,
- 5 1-metil-3-etil-5-amino-pirazol,
- 1,3-dietil-5-amino-pirazol,
- 1-etil-3-carboxi-metil-5-amino-pirazol,
- 1-etil-3-carboxietil-5-amino-pirazol,
- 1-bencil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 10 1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(2-cloro-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(3-clorofenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(2,5-diclorofenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(4-clorofenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 15 1-p-tolil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 5-dióxido de 1-(3-tiaciclopentil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-o-tolil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-m-tolil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-fenil-3-(N,N-dimetil-carbamoil)-5-amino-pirazol,
- 20 1-ciclohexil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(2-hidroxi-etil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(3-hidroxi-propil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(4-hidroxi-butil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(1-metil-2-hidroxi-etil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 25 1-(1,2-dimetil-2-hidroxi-etil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(1,2,2-trimetil-2-hidroxi-etil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(1-metil-2,3-dihidroxi-propil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(2,3-dihidroxi-propil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(4-hidroxi-ciclohexil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 30 1-(4-hidroxi-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol,



- 1-(3-hidroxi-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(4-hidroxi-metil-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(2-cloro-4-hidroxi-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1-(2-cloro-4-hidroxi-metil-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol,
- 5 1-(4-hidroxi-fenil)-3-etil-5-amino-pirazol,
- 1- $\sqrt{2}$ -(N-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-3-etil-metil-5-amino-pirazol,
- 1- $\sqrt{2}$ -(N-metil-N-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 10 1- $\sqrt{2}$ -(N-metil-N-(3-hidroxi-propil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1- $\sqrt{2}$ -(N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1- $\sqrt{3}$ -(N-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 15 1- $\sqrt{3}$ -(N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1- $\sqrt{2}$ -cloro-5-(N-etil-N-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 20 1- $\sqrt{2}$ -cloro-5-(N-metil-N-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1- $\sqrt{2}$ -cloro-5-(N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1- $\sqrt{4}$ -(N-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 25 1- $\sqrt{4}$ -(N-metil-N-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 1- $\sqrt{4}$ -(N-etil-N-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,
- 30 1- $\sqrt{4}$ -(N-metil-N-(3-hidroxi-propil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol,

- 1- $\sqrt{4}$ -(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{4}$ -(N,N-bis-(3-hidroxiopropil)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
5 1- $\sqrt{2}$ -cloro-4-(N-etil-N-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{2}$ -cloro-4-(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{2,5}$ -dicloro-4-(N-metil-N-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
10 1- $\sqrt{2,5}$ -dicloro-4-(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{2}$ -cloro-5-metil-4-(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
15 1- $\sqrt{4}$ -(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-naftil-(1) $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{4}$ -(N-metil-N-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -etil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{4}$ -(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -etil-5-amino-pirazol,  
20 1-(2-hidroxietyl)-3-fenil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{4}$ -(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{2}$ -cloro-4-(N,N-bis-(2-hidroxiopropil)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
25 1- $\sqrt{2}$ -(2-hidroxietyl)-oxietyl $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{\text{propioniloxi}}$ -(2-hidroxi-etil) $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
1- $\sqrt{4}$ -(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-carbamoil)-fenil $\sqrt{3}$ -metil-5-amino-pirazol,  
30 1-(4-hidroxi-bencil)-3-metil-5-amino-pirazol,



1,3-dimetil-5-amino-pirazol.

Los materiales sintéticos de poliuretano a teñir según el procedimiento de la presente invención, pueden servir para las más distintas finalidades de aplicación, por ejemplo, como cuerpos prensados, láminas, fibras, materiales espumados, lacas y materiales de recubrimiento.

Los poliuretanos pueden mostrar, además de las agrupaciones características en la macromolécula, asimismo otros grupos funcionales, tales como grupos amida, úrea o carbodiimida.

El procedimiento de la presente invención se realiza agregando el colorante de fórmula (1) en una forma adecuada antes o durante la formación del poliuretano, bien al componente poli-ol o poliisocianato o a la mezcla de reacción. La ulterior reacción se realiza en la forma usual, es decir, como para los materiales de poliuretano sin teñir. Datos correspondientes se encuentran en la literatura del ramo.

Los colorantes se pueden agregar en sustancia como polvos colorantes, convenientemente, sin embargo, como solución o dispersión en un disolvente o agente de dispersión adecuado.

Para la fabricación de materiales espumados se han acreditado las soluciones o dispersiones en líquidos orgánicos de alto punto de ebullición, por ejemplo, los ésteres alifáticos o aromáticos o el ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido ftálico o ácido adípico, tal como difenilisopropil-, difeniloresil-, difeniloctil-, tricloroetil- y tributilfosfato o dioctil-, butilbencil- y dibutilftalato o dioctil- y octilbenciladipato, lactonas, por ejemplo, butirrolactona, alcoholes, especialmente polialcoholes líquidos, por ejemplo,



5 octaetilenglicol y productos de condensación de ácido adipico y butandiol-1,3 o propilenglicol-1,2, cetonas o éteres, con puntos de ebullición superiores a 180°C y presiones de vapor inferiores a 1 m bar a 20°C. Los materiales espumados de poliuretano así teñidos pueden ser, tanto materiales espumados blandos, semiduros o duros, así como también los así llamados materiales espumados integrales de poliuretano.

10 Los termoplastos de poliuretano teñidos con los colorantes a emplear según la presente invención, que se pueden emplear para la fabricación de piezas conformadas por colada por inyección, extrusión o calandrado, se obtienen si el colorante, disuelto o dispersado en un poliol o en un diol empleado como prolongador de cadena, se agrega a la mezcla de reacción o a uno de los componentes, preferentemente al compuesto poliol.

15 Como polioles entran en consideración, tanto los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, especialmente los productos de reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes y poliésteres que llevan grupos hidroxilo, especialmente los productos de adición de óxido etilénico, óxido propilénico, óxido estirénico o epiclorohidrina con agua, alcoholes o aminas, preferentemente dialcoholes.

20 Dicoles prolongadores de cadena son, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, butandiol, hexandiol, octandiol e hidroquinon- $\beta$ -dihidroxietiléter.

25 Si para la obtención del poliuretano termoplástico se emplean también monoalcoholes o monoaminas, entonces el colorante se puede disolver o dispersar también en estos reactivos. Como monoalcoholes entran, por ejemplo, en consideración el hexanol, octanol, alcohol nonílico o isooctanol.

30



Los colorantes (1) son adecuados, además, para el teñido de sistemas de poliuretanos para el recubrimiento de textiles. Los poliuretanos teñidos se pueden emplear aquí como polvos, soluciones o dispersiones. Detalles químicos y sobre la técnica de aplicación, véase la literatura especializada, por ejemplo, Melliland Textilberichte 53, 1272-1277 (1972); 52, 1313-1317 (1970).

En los polvos de recubrimiento se dispersa el colorante a emplear según la presente invención, convenientemente, en el componente polioliol antes de preparar un prepolímero por reacción con un diisocianato que, en la última etapa, bajo prolongación de cadena con una amina, se hace reaccionar a un polvo de poliuretano teñido, fluido, termoplástico.

En las soluciones de las masas de recubrimiento de poliuretano de un sólo componente y en las dispersiones acuosas, se agrega el colorante durante la fabricación del poliuretano, sencillamente al componente polioliol y, en la reacción con el diisocianato, se incorpora en la molécula de poliuretano. En las masas de recubrimiento de textiles de dos componentes, se puede incorporar el colorante, bien en el poliuretano reticulable o como pasta, dispersada en un medio adecuado, por ejemplo, en una solución de un poliéster poliuretano en metiletilglicol/tolueno, con el poliuretano reticulable, realizándose la incorporación del colorante en la última etapa de reacción durante la reacción con un diisocianato.

Los elástomeros de poliuretano, de los cuales se pueden obtener y los elástomeros según procedimientos usuales, se pueden teñir con los colorantes de fórmula (1).

Para ello, se incorpora el colorante químicamente en el componente dihidroxil, finamente repartido, antes de que



por reacción con un diisocianato se obtenga un prepolímero  
conteniendo grupos NCO.

5 Por reacción con una diamina que sirva como prolon-  
gador de cadena, se obtiene en solución del prepolímero una  
solución de elastómero de poliuretano, que se puede elaborar  
a hilos según el procedimiento de hilado en seco o en húmedo,  
pero que también se puede elaborar a películas mediante aplica-  
ción de la solución de elastómero sobre placas de vidrio y se-  
cado, por ejemplo, durante 30 minutos a 70°C y 45 minutos a  
10 100°C.

Detalles sobre la obtención de las soluciones de  
elastómero de poliuretano, se pueden desprender, por ejemplo,  
de la publicación alemana DOS 1 962 602.

15 El teñido de lacas de poliuretano con colorantes  
de fórmula (I), se realiza convenientemente disolviendo el  
colorante en la solución que contiene el componente poliiso-  
cianato y poliol. Después, se aplica la laca así teñida sobre  
la superficie a lacar y se cochura, por ejemplo, durante 30  
minutos a 180°C. El colorante se ha incorporado con solidez  
20 al sobrelacado y no sangra.

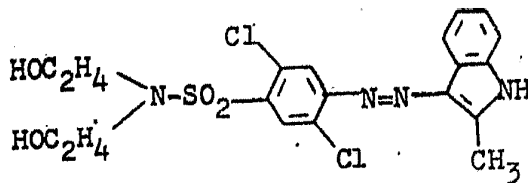
Los colorantes se emplean en todas sus aplicaciones  
convenientemente en una concentración de 0,005-1,0 %, prefe-  
rentemente 0,05-0,5 %, referido al componente poliol.

25 Según el procedimiento de la presente invención, se  
obtienen materiales sintéticos de poliuretano teñidos desde  
amarillo a rojo o azul, para los distintos terrenos de aplica-  
ción, que se destacan también por un nivel de solidez muy  
alto.



Ejemplo 1

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



13,5 % de ftalato butilbencílico y 76,5 % de un producto de  
 5 condensación de ácido adípico y propilenglicol-(1,2) con un  
 índice hidroxilo de 112-113 y un índice de acidez de 0,31, se  
 homogeniza mediante agitación y, a continuación, se moltura en  
 un molino provisto de agitador, de trabajo continuo, usual en  
 el mercado, que como cuerpos molturadores contiene bolas de  
 10 vidrio de 0,3-0,4 mm de diámetro y cuyo árbol, provisto de  
 discos circulares planos, gira a una velocidad de 100 rpm,  
 hasta que el tamaño de partícula del colorante sea inferior a  
 1-2  $\mu$ .

15 Para la obtención de un material espumado de poliuretano  
 teñido de amarillo, se alimentan 0,5 % en peso de la  
 dispersión de colorante, a través de una bomba dosificadora in-  
 dependiente, a la cámara mezcladora del aparato espumador, se-  
 gún la patente alemana 901 471. Después de una mezcla intensa  
 de los componentes de reacción (las recetas para una espuma  
 20 de poliéster y una espuma de poliéster, se describen en los  
 apartados a continuación) se obtiene un material espumado te-  
 ñido de amarillo en forma igualada con ancho de poros unita-  
 rios, que se destaca por su muy buena solidez a la luz y soli-  
 dez al sangrado.

25 b) Para la obtención de un material espumado de poliéster se



emplean 100 g de un poliéster trifuncional usual, obtenido de trimetilolpropano, óxido propilénico y óxido etilénico (índice OH 35), 4 g de agua, 0,8 g de un copolímero de bloque de polisiloxano-polialquileno como estabilizador 0,12 g de trietilendiamina como catalizador y 0,16 g de octoato de estaño y toluilendiisocianato en una cantidad que sea estequiométrica a la cantidad del poliéster y agua empleados.

5

10

15

c) Para la preparación de una espuma de poliéster se emplean los siguientes componentes: 100 g de un poliéster, preparado de ácido adípico y dietilenglicol (índice OH 50), 4 g de agua, 1,4 g de N-metilmorfolina, como catalizador, 1,5 g de un emulsionante, que se compone de un producto de adición de óxido etilénico con una mezcla de alcoholes superiores, con un peso molecular medio de 1100 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 que sea estequiométrica a la cantidad de poliéster y agua empleados.



Ejemplo 2

5 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-di-propilenglicol-adipato con un índice OH de 110-111 y un índice de acidez de 0,2 o por un producto de condensación de ácido adípico y butan diol-(1,3) con un índice OH de 114 y un índice de acidez de 0,36.

10 También con estas dispersiones de colorante se obtienen espumas de éter o bien de éster amarillas con excelentes solideces.

Ejemplo 3

15 a) Una pasta de colorante amarilla de 20 g del colorante mencionado en el ejemplo 1 y 80 g de un poliéter, que se ha 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:

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

25 b) 100 g de una mezcla de poliol del índice OH 495 y una viscosidad de 1150 cP a 25°C, compuesta de 80 g de un poliéter



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 de ácido 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 espuma, 0,5 g de tetrametilguanidina como catalizador, 5 g de monofluorotriclorometano como agente propulsor y 5 g del preparado de colorante anteriormente descrito. La mezcla se alimenta a un aparato dosificador de dos componentes y allí se mezcla intensamente, para la obtención de una mezcla de reacción espumable, 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, y que tiene una viscosidad de 130 cP a 25°C y un contenido NCO de un 28 % en peso, e inmediatamente se introduce en una herramienta de metal calentada a 60°C. Después de 7 minutos se puede desmoldear la pieza moldeada teñida de color amarillo de material espumado integral de poliuretano con un peso específico en bruto de 0,6 g/cm<sup>3</sup>. Comparado con una pieza moldeada en bruto, no teñida, no se han reducido las propiedades mecánicas en la pieza moldeada teñida (módulo de elasticidad, resistencia a la flexión, alargamiento a la rotura, tenacidad al golpe, estabilidad de forma bajo calor, etc.).

#### Ejemplo 4

100 g de un poliéster de etandiol-butandiol-ácido adípico del peso molecular 2000 (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 g de



5      estearilamida y 1 g de estabilizador (2,6,2',6'-tetraisopropildifenilcarbodiimida), la mezcla se calienta bajo agitación a 90°C y se mezcla en cantidades equivalentes de 4,4'-difenilmetandiisocianato (74,6 g referido al OH total) a 60°C bajo fuerte agitación. A continuación, se vierte la mezcla sobre una chapa, el producto solidificado se granula y se inyecta.

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

Ejemplo 5

10      a) 482,5 g de hexandiolpolicarbonato del peso molecular 1050, se deshidratan a 125°C y 14 Torr, se agregan 3,4 g del colorante descrito en el ejemplo 1 a 120°C, se agita durante 10 minutos, se enfría a 100°C, se agregan 76,0 g de 1,6-diisocianatohexano y se mantiene durante una hora a 100°C.

15              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.

20              Después de seguir enfriando a 50°C se agregan 3,1 cc de sulfato dimetílico en 400 g de acetona y se sigue agitando durante 20 minutos.

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

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, amarillo, fluido, con un punto de fusión de  $135^{\circ}\text{C}$ , que se emplea para revestimientos textiles.

5 b) El polvo anteriormente descrito (partículas esféricas con un diámetro medio de  $43\ \mu$ ) se aplica con rásquetas sobre un papel separador en un espesor de aplicación de  $100\ \text{g/m}^2$  y, después, se expone en un canal de toberas de 12 m de longitud y a una velocidad de la banda de 1,5 m a una temperatura de  
10  $140^{\circ}\text{C}$ . Se forma una frita que es tenaz-elástica, que se separa sin dificultad del soporte y que se puede manipular sin ulterior apoyo.

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

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

e) Una lámina porosa obtenida según el apartado b), se dota  
30 de una capa del polvo de poliuretano del apartado a) mediante



5 aplicación con rasqueta (espesor de aplicación  $80 \text{ g/m}^2$ ) y se  
exponé a los efectos de una temperatura de  $145^\circ\text{C}$ . Con el pol-  
vo en estado plástico se adhiere bajo presión un retor de al-  
godón ( $80 \text{ g/m}^2$ ). Después de enfriar está el laminado firme-  
mente adherido y soporta más de 1,000.000 de pandeos en el  
flexómetro de Bally.

Ejemplo 6

10 800 g de un copoliéster de ácido adípico con hexan-  
diol-1,6 y 2,2-dimetil-propandiol-1,3 en proporción molar  
65:35 (índice OH 65,9), en el que se han dispersado finamente  
0,8 g del colorante descrito en el ejemplo 1, se hacen reac-  
cionar con 15,5 g de N,N-bis-( $\beta$ -hidroxipropil)-metilamina  
y 786 g de una solución de 260 g de difenilmetan-4,4-disocia  
15 nato en 650 g de dimetilformamida, que, después de reposar  
durante una hora, mostraba un contenido en NCO de un 9,21 %,  
durante una hora a  $60^\circ\text{C}$  y durante tres horas a  $70-80^\circ\text{C}$ . El  
contenido en NCO del producto de adición previo se encuentra  
entonces en un 2,37 % referido a los sólidos.

20 En 600 g de la solución del producto de adición  
previa de NCO de arriba se introducen y agitan a  $50^\circ\text{C}$  37,7 g  
de bis-m-aminoanilida de ácido tereftálico y, después de 3  
horas se diluye con 20 g de dimetilformamida. Según aumenta  
ulteriormente la viscosidad se diluye, en cada caso, con dime  
25 tilformamida hasta que después de agregar en total 850 g de  
dimetilformamida, después de unas 20 horas, se obtenga una  
solución homogénea de elastómero con una viscosidad de 640  
Poise a  $20^\circ\text{C}$ . La viscosidad inherente de la sustancia elastó-  
mera, medida en hexametilfosforoamida en solución al 1 % a  
25 $^\circ\text{C}$  asciende a 1,30. La solución se mezcla con un 1 % de  
30 anhídrido acético y se hila según el proceso de hilado en se-



co usual, alargándose previamente las fibras en su bobinado en, aproximadamente, 0 ó bien un 30 % y termofijándose así durante una hora a 130°C. Otra parte de la solución se hila según el proceso de hilado en húmedo.

5 Proceso de hilado en húmedo:

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

15 Proceso de hilado en seco:

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

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



Ejemplo 7

5 a) 35 g del colorante descrito en el ejemplo 1 y 65 g de una solución al 8,5 % de un poliéster poliuretano, que se ha obtenido por reacción de una resina de poliéster de hexandiol y ácido adípico con un peso molecular medio de 800 con toluilendisocianato (1,4) en metiletilglicol/tolueno 1:1 se molturan en un molino de bolas durante 12 horas. La pasta de colorante que se forma es adecuada para la pigmentación de todas las masas de recubrimiento de textiles de poliéster-poliuretano de dos componentes usuales en el mercado.

10 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 de etilo, se introducen y agitan lentamente 10 g de la pasta colorante amarilla descrita en el apartado a).  
15 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 toluilendisocianato y una sal de metal pesado como acelerador, es adecuada para el recubrimiento de textiles por el  
20 procedimiento de inversión o directo. Las películas de poliuretano obtenidas con ésta según procedimientos conocidos, están teñidas en forma igualada y libre de estrias, de color amarillo, sólido a la luz y a los disolventes.

Ejemplo 8

25 En una solución al 35 % de un poliisocianato oculto con fenol con un 12 % de NCO y un poliéster ramificado con un contenido hidroxilo de un 12 % en proporción en peso 2:1 en partes iguales de cresol, xileno y acetato de glicol monometiléter, se disuelven 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 un aplicador de lacas de 10 um y a continuación se cochura durante 30 minutos a 180°C.

5 El teñido de la laca se mantiene también después de la cochuración. El colorante se ha incorporado en el aglutinante endurecido. Al sobrelacar con una laca de cochuración blanca, que se cochura durante 30 minutos a 130°C, no se observa ninguna sangría del colorante.

10 Ejemplo 9

Además del colorante empleado en los ejemplos anteriores, se pueden emplear, con éxito, los colorantes obtenidos de los componentes diazóticos y de copulación indicados en la tabla a continuación, para el teñido de materiales sintéticos de poliuretano en tonalidades amarillo a naranja, según los  
15 ejemplos 1 a 8.





	Componente diazótico	Componente de copulación
	2,5-dicloro-anilín-4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-sulfamida	1-metil-2-fenil-indol
	"	2-fenil-indol
	"	1-(2-cianetil)-2-fenil-indol
5	"	2-(4-metilfenil)-indol
	"	2-metil-6-cloro-indol
	"	2,4-dimetil-7-metoxi-indol
	"	2-2-metil-indolil-(1)-propionamida
	"	2-(p-bifenilil)-indol
10	2,6-dicloro-anilín-4-N,N-bis-(2-hidroxietil)-sulfonamida	2-metil-5-cian-indol
	"	1-metil-2-(4-metilfenil)-indol
	"	1-(2-hidroxietil)-2-fenil-indol
	"	1-(2-acetoxipropil)-2-fenil-indol
	2,5-dicloro-anilín-4-N-metil-N-(2-hidroxietil)-sulfonamida	1-metil-5-metoxi-2-fenil-indol
15	"	1-(2-hidroxi-propil)-5-metil-2-fenil-indol
	"	1-metil-7-metoxi-2-fenil-indol
	"	1-(2-hidroxi-propil)-5,7-dicloro-2-(4-metoxifenil)-indol
	2,5-dicloro-anilín-4-(N,N-dimetilsulfonamida)	1-(2-hidroxi-n-butil)-2-fenil-indol
	"	1-(2-hidroxi-2-etoxi-carbonil-etil)-2-fenil-indol



5

10

15

2,5-dicloro-anilín-4- $\sqrt{N}$ -etil- N-(2-cianetil)-sulfonamida	1-(2-hidroxietil)-2- fenil-indol
2,5-dicloro-anilín-4- $\sqrt{N}$ -(2- hidroxietil)-sulfonamida	1-(2-aminocarbonil-etil)- (4-bromo-fenil)-indol
"	1-(2-hidroxi-n-octil)-2- fenil-indol
2,5-dicloro-anilín-4- $\sqrt{N}$ -(2- fenetil)-N-metil-sulfonamida	1-(2-hidroxi-2-fenil- etil)-2-fenil-indol
"	1-(2-hidroxi-butil)-2- fenil-indol
2-cloro-anilín-4- $\sqrt{N}$ ,N-bis-(2- hidroxietil)-sulfonamida	1-metil-2-(p-bifenilil)- indol
2-cloro-anilín-4- $\sqrt{N}$ -metil- N-(3-sulfolanil)-sulfonamida	1-(2-hidroxi-propil)-5- metoxi-2-fenil-indol
2,5-dibromo-anilín-4- $\sqrt{N}$ ,N-bis- (2-hidroxi-propil)-sulfonamida	1-(2-hidroxi-propil)-2- fenil-indol
"	2-metil-indol
"	2-etil-indol
6-cloro-anilín-2,4-bis- $\sqrt{N}$ -(2- hidroxietil)-sulfonamida	2-metil-indol
2-cloro-5-bromo-anilín-4-(N,N- pentameten-sulfonamida)	1-(2-hidroxi-propil)-2- metil-indol
4-cloro-6-metil-anilín-2- $\sqrt{N}$ ,N bis-(2-hidroxietil)-sulfonamida	2-metil-indol
"	2-metil-5-etoxi-indol
4-cloro-5-metil-anilín-2- $\sqrt{N}$ -(3- hidroxietil)-N-metil-sulfonamida	1-(1-hidroxi-metil-etil)- 2-fenil-indol
"	1-(2-hidroxi-propil)-5- cloro-2-fenil-indol
2,5,6-tricloro-anilín-3- $\sqrt{N}$ -(2- hidroxi-butil)-sulfonamida	1-(2-hidroxi-2-fenil- etil)-5-metoxi-2- metil-indol
"	2-metil-indol



	4,6-dicloro-anilin-2- $\sqrt{N,N}$ -bis-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfonamida	2-metil-indol
	"	1-etil-2-fenil-indol
	"	1-(2-cianetil)-2-fenil-indol
	"	1-(3-aminopropil)-2-fenil-indol
5	"	2-(metil-indolil)-(1)-propionamida
	2-cian-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(2-metoxi- <u>etil</u> )-N-etil-sulfonamida	1-(2-hidroxi- <u>propil</u> )-2-fenil-5-trifluormetil-indol
	2-cian-anilin-4- $\sqrt{N,N}$ -bis-(2-hidroxi-butil)-sulfonamida	2,4-dimetil-7-metoxi-indol
	"	2-metil-5-cloro-indol
	N-(2,5-dicloro-4-amino-benceno-sulfonil)-morfolina	1-(2-hidroxi-2-etoxi-carbonil-etil)-2-fenil-indol
10	N-(2,5-dicloro-4-amino-benceno-sulfonil)-piperidina	1-(2-hidroxi-butil)-2-(4-metoxifenil)-indol
	2-metilsulfonil-anilin-4- $\sqrt{N,N}$ -bis-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfonamida	1-metil-5-propoxi-2-fenil-indol
	"	1-(1-hidroxi- <u>metil</u> -propil)-2-fenil-indol
	2- $\sqrt{(2}$ -cianetil)-sulfonil)-anilin-4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfonamida	1-metil-7-isopropil-2-fenil-indol
	2-cloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(3-aminopropil)-sulfonamida	1-(2-hidroxi- <u>propil</u> )-5-metil-2-fenil-indol
15	"	1-(3-aminopropil)-2-fenil-indol
	2,6-dician-anilin-4- $\sqrt{N,N}$ -bis-(2-hidroxi- <u>propil</u> )-sulfonamida	1-(1-acetoxi- <u>metil</u> -propil)-2-metil-indol
	"	2-metil-indol
	"	1,6-dimetil-2-fenil-indol



	1-amino-naftalin-4- $\overline{N}$ -metil-N-(2-hidroxietyl)-sulfonamida	2-metil-indol
	"	1-(1-hidroxietyl-propil)-2-fenil-indol
	1-amino-naftalin-4- $\overline{N,N}$ -bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida	1-metil-7-etyl-2-fenil-indol
	"	1-metil-2-(p-bifenilil)-indol
5	"	1-(2-hidroxietyl-propil)-2-(4-cloro-fenil)-indol
	"	1-metil-2-(2,4-dicloro-fenil)-indol
	"	1-metil-2-(2-naftil)-indol
	2-trifluormetil-anilin-4- $\overline{N}$ -(2-hidroxietyl)-sulfonamida	2-metil-indol
	"	1-(2-hidroxi-3-fenoxi-propil)-2-fenil-indol
10	2-trifluormetil-5-cloro-anilin-4- $\overline{N,N}$ -bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida	2-metil-indol
	2,5-bis-(trifluormetil)-anilin-4- $\overline{N,N}$ -bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida	2-metil-7-metoxi-indol
	"	2-metil-5-trifluormetil-indol
	"	1,7-dimetil-2-fenil-indol
	2,5-dicloro-anilin-4-(N-metil-N-bencil-sulfonamida)	1-(2-hidroxietyl-propil)-5-metil-2-fenil-indol
15	2,4-dicloro-anilin-5- $\overline{N,N}$ -bis-(2-hidroxietyl)-carbonamida	2-metil-indol
	"	1-metil-2-fenil-indol
	"	1-propoil-2-fenil-indol
	"	1-(2-hidroxietyl-butyl)-2-(4-bromofenil)-indol
	"	1-(2-cianetyl)-2,6-dimetil-indol



	2,4-dicloro-anilina-5- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-carbonamida	2-metil-indol
	"	1-(2-carboxi- <u>etil</u> )-2-fenil-indol
	"	1-(2-hidroxi- <u>propil</u> )-2-(p-bifenilil)-indol
	2,5-dicloro-anilina-4- $\sqrt{N}$ ,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-carbonamida	2-metil-indol
5	"	1-metil-2-fenil-indol
	"	1-metil-2-(4-metil-fenil)-indol
	2,5-dibromo-anilina-4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-carbonamida	2-metil-indol
	"	1-(2-hidroxi- <u>butil</u> )-2-metil-indol
	5-cloro-2- $\sqrt{N}$ ,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-carbamoil-anilina-4- $\sqrt{N}$ ,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfonamida	1-metil-2-fenil-indol
10	"	2-metil-indol
	2,5-bis- $\sqrt{N}$ ,N'-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-carbamoil-anilina	2-metil-indol
	"	1-(1-hidroxi- <u>metil-<u>etil</u></u> )-2-fenil-indol
	2,4,5-tricloro-anilina	"
	2,4-dibromo-anilina	"
15	2-trifluormetil-4-cloro-anilina	1-(2-hidroxi- <u>butil</u> )-2-fenil-indol
	2-carbometoxi-4-cloro-anilina	"
	2,5-bis-carboetoxi-anilina	1-(2-hidroxi-2-fenil- <u>etil</u> )-2-fenil-indol
	2-cian-5-cloro-anilina	"
	2,5-dicloro-4-cian-anilina	1-(2-hidroxi- <u>butil</u> )-2-fenil-indol



	2,4-dician-3,5-dimetil-anilina	"
	2-cian-4-(2-hidroxietyl)-anilina	"
	2-cian-4-metilsulfonil-anilina	"
	2-cian-4-fenilsulfonil-anilina	1-(2-hidroxiopropil)-2-fenil-indol
5	2-cloro-anilin-4-(N,N-dimetil-sulfonamida	1-(2-hidroxietyl)-3-metil-5-amino-pirazol
	"	1-(4-hidroxietyl-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol
	"	1-(2-(N-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol
	2,5-dicloro-anilin-4-(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida)	"
	"	3-metil-5-amino-pirazol
10	"	1-etil-3-metil-5-amino-pirazol
	"	1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol
	"	1-(2-cloro-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol
	2,5-dicloro-anilin-4-(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfonamida)	1-ciclohexil-3-metil-5-amino-pirazol
	"	1-bencil-3-metil-5-amino-pirazol
15	"	1-(2-fenetyl)-3-metil-5-amino-pirazol
	2,5-dicloro-anilin-4-(N,N-dimetil sulfonamida)	1-(4-(N,N-bis-(2-hidroxietyl)-sulfamoil)-naftil-(1))-3-metil-5-amino-pirazol
	2,5-dicloro-anilin-4-(N,N-bis-(2-hidroxiopropil)-sulfonamida)	1-etil-3-carboxibutil-5-amino-pirazol
		1-fenil-3-(N-etil-carbamoil)-5-amino-pirazol



	2,6-dicloro-anilin-4- $\sqrt{N}$ -metil-N-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfonamida	1-(3-hidroxi-propil)-3-metil-5-amino-pirazol
	"	1-(1,2,2-trimetil-2-hidroxi- <u>etil</u> )-3-metil-5-amino-pirazol
	4-cloro-6-metil-anilin-2-(N,N-dipropil-sulfonamida)	1- $\sqrt{2}$ -(N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol
	4-etilsulfonil-anilin-2- $\sqrt{N}$ -(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfonamida	1- $\sqrt{2}$ -cloro-4-(N-etil-N-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol
5	2-cian-anilin-4- $\sqrt{N}$ -(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfonamida	1-fenil-3-metil-5-amino-pirazol
	"	1-bencil-3-metil-5-amino-pirazol
	2,5-bis-trifluormetil-anilin-4- $\sqrt{N,N}$ -bis-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-sulfonamida	1-fenil-3-(N,N-dimetil-carbamoil)-5-amino-pirazol
	"	1-(2,5-dicloro-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol
	"	1-m-tolil-3-metil-5-amino-pirazol
10	2,4-dician-anilina	1- $\sqrt{4}$ -(N,N-bis-(2-hidroxi- <u>etil</u> )-carbamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol
	2,4-dician-5-cloro-anilina	"
	2-cian-5-cloro-anilina	1- $\sqrt{2}$ -cloro-4-(N,N-bis-(2-hidroxi-propil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol
	2,5-dician-4-(N,N-dimetil-sulfamoil)-anilina	"
	2,6-dician-anilin-(N-butil-sulfonamida)	1-(1-metil-2,3-dihidroxi-propil)-3-metil-5-amino-pirazol
15	"	1- $\sqrt{2}$ ,5-dicloro-4-(N,N-bis-(2-hidroxi-propil)-sulfamoil)-fenil-3-metil-5-amino-pirazol



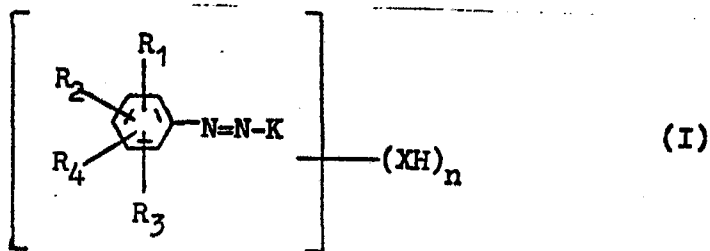
	1-amino-naftalin-4- $\sqrt{N,N}$ -bis-(2-hidroxi-propil)-sulfonamida $\sqrt{}$	1-(3-tiaciclo-pentil)-3-metil-5-amino-pirazol-S-dióxido
	"	1,3-dietil-5-amino-pirazol
	"	1-etil-3-carboximetil-5-amino-pirazol
5	2-trifluórmetil-anilín-4- $\sqrt{N}$ -(2-hidroxi-etil)-sulfonamida $\sqrt{}$	1-iso-propil-3-metil-5-amino-pirazol
	"	1-hexil-3-metil-5-amino-pirazol
	2-cian-4-metoxi-anilina	1- $\sqrt{2}$ -N-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil-fenil $\sqrt{}$ -3-metil-5-amino-pirazol
	2,4,6-trician-anilina	"
	2-cian-4-(2-hidroxi-etil)-anilina	1-(2-cianetil)-3-metil-5-amino-pirazol
	2-cian-4-cloro-6- $\sqrt{N,N}$ -bis-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil $\sqrt{}$ -anilina	1-(2-trifluórmetil-fenil)-3-metil-5-amino-pirazol
10	2,3,4-tricloro-6-cian-anilina	1- $\sqrt{4}$ -(N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{}$ -3-metil-5-amino-pirazol
	2-cian-4-metilsulfonil-anilina	"
	2,5-dician-4,6-dicloro-anilina	1- $\sqrt{4}$ -(N,N-bis-(2-hidroxi-etil)-sulfamoil)-fenil $\sqrt{}$ -3-etil-5-amino-pirazol
	2,5-dibromo-anilín-4- $\sqrt{N,N}$ -bis-(2-hidroxi-butil)-sulfonamida $\sqrt{}$	1-(2-hidroxi-etil)-3-fenil-5-amino-pirazol

N O T A . -

15                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el in-

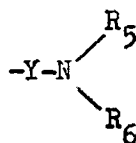
vento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 37 489.8, de fecha de 3 de agosto de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES SINTETICOS DE POLIURETANO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para teñir materiales sintéticos de poliuretano con colorantes, que son adecuados para su incorporación en el material sintético bajo desarrollo de enlaces covalentes, caracterizado porque los poliuretanos antes o durante la reacción de poliadición se hacen reaccionar con colorantes de fórmula



donde  $R_1$  significa ciano, halógeno, alquilo, trifluormetilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, aralquilsulfonilo, carbamoilo, en caso dado mono- o disustituído, o sulfamoilo, carbalcoxi, o, junto con  $R_2$  significa los miembros restantes de un anillo bencénico condensado en la posición 2 ó 3 con respecto al grupo azóico,  $R_2$  significa hidrógeno, halógeno, trifluormetilo, alquilo o, junto con  $R_1$ , los miembros restantes de un anillo

bencénico condensado en la posición 2 y 3 con respecto al grupo azóico,  $R_3$  significa hidrógeno, halógeno, ciano, alcoxi o alquilo y  $R_4$  significa hidrógeno, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, aralquilsulfonilo o



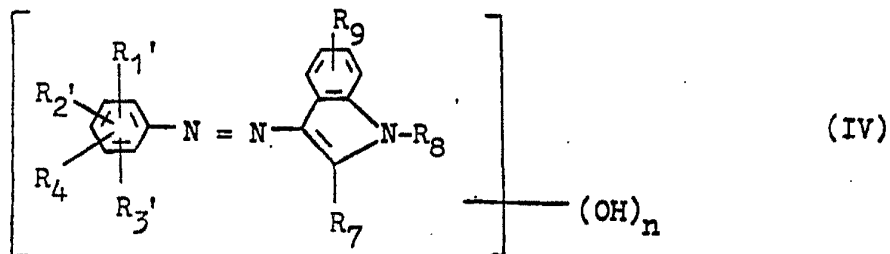
5

10

15

donde  $R_5$  significa hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo, hetarilo o, junto con  $R_6$  y el átomo de nitrógeno, el resto de un heterociclo,  $R_6$  significa hidrógeno, alquilo, aralquilo, arilo o, junto con  $R_5$  y el átomo de nitrógeno, el resto de un heterociclo e Y significa  $SO_2$  o  $CO$ , X significa un componente de copulación de la serie de los indoles o de los 5-aminopirazoles, X significa O, NH o  $N-C_1-C_4$ -alquilo y n significa 1,2,3 ó 4, y donde el grupo XH está enlazado a uno o varios sustituyentes  $R_1, R_2, R_3, R_4$  o a un sustituyente del componente de copulación.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de fórmula



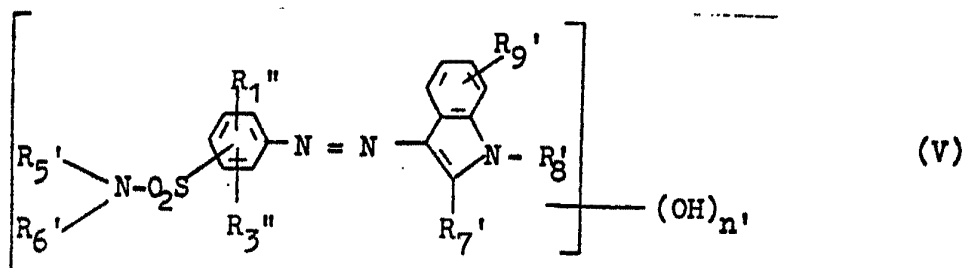
20

donde  $R_4, R_7, R_8, R_9$  y n tienen los significados anteriormente indicados y donde  $R_1'$  significa ciano, halógeno, trifluorme-

tilo, metilo, carbamoilo en caso dado mono- o disustituído por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo o sulfamoilo, R<sub>2</sub>' significa hidrógeno, ciano, halógeno, metoxi o metilo, R<sub>3</sub>' significa hidrógeno, halógeno, metilo o trifluórmétilo y los grupos OH están enlazados a la molécula a través de restos alquilenos.

5

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de fórmula



10 donde R<sub>1</sub>'' significa ciano, cloro, bromo o metilo, R<sub>3</sub>'' significa hidrógeno, cloro, bromo o metilo, R<sub>5</sub>' significa hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, ciano, cloro, bromo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, ciclohexilo, bencilo, fenetilo, fenilo, tolilo o, junto con R<sub>6</sub>' y el átomo de nitrógeno, significan pirrolidinilo, piperidinilo o morfolinilo, R<sub>6</sub>' significa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, ciano, cloro, bromo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, bencilo, fenetilo, fenilo o tolilo o, junto con R<sub>5</sub>' y el átomo de nitrógeno, significan pirrolidinilo, piperidinilo o morfolinilo, R<sub>7</sub>' significa metilo, etilo, fenilo o-, m- o p-clorofenilo, o-, m- o p-bromofenilo, o-, m- o p-metoxifenilo o bifenilo, R<sub>8</sub>' significa hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, en caso dado sustituido por OH, ON, CONH<sub>2</sub> o COOH, R<sub>9</sub>' significa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, cloro o bromo y n' significa 1, 2 ó 3, y donde los

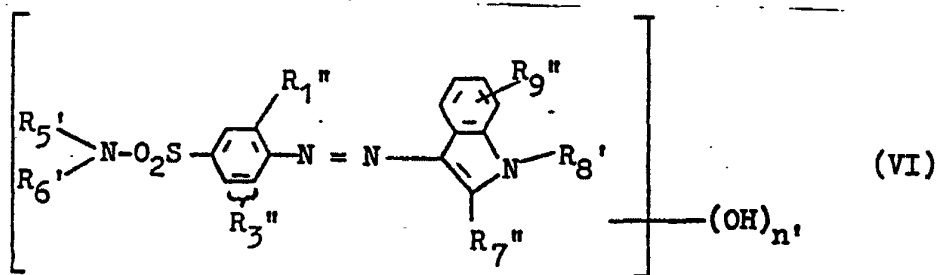
15

20



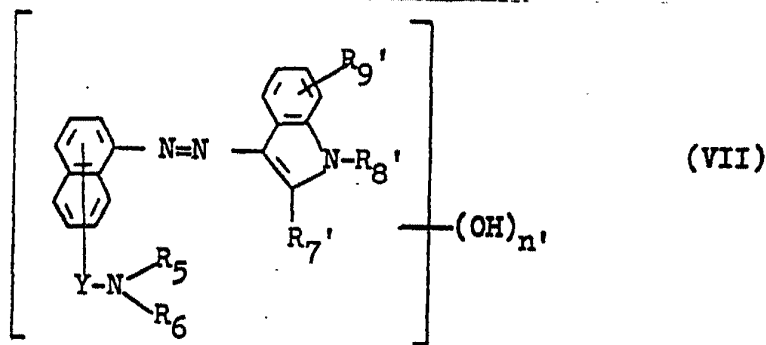
grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de fórmula



5  
10  
donde  $R_1''$ ,  $R_3''$ ,  $R_5'$ ,  $R_6'$ ,  $R_8'$  y  $n'$  tienen los significados anteriormente indicados, y donde  $R_7''$  significa metilo, etilo, fenilo, p-bifenilo, u o-, m- o p-clorofenilo,  $R_9''$  significa hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi o etoxi y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos.

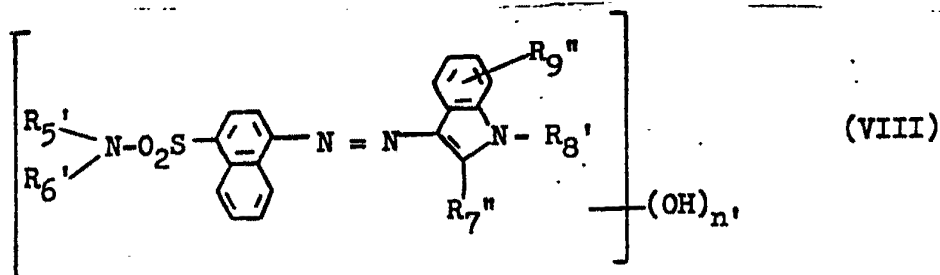
5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de fórmula



15  
donde  $R_5$ ,  $R_6$ , Y,  $R_7'$ ,  $R_8'$ ,  $R_9'$  y  $n'$  tienen los significados

anteriormente indicados y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de fórmula

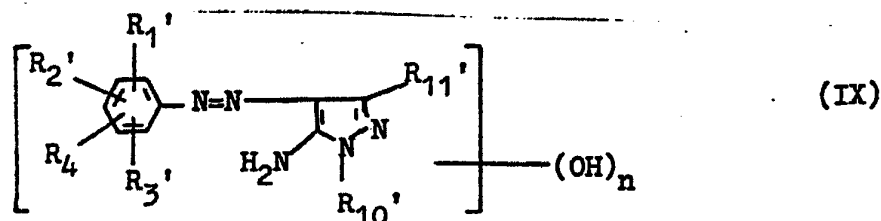


5

donde  $R_5'$ ,  $R_6'$ ,  $R_7''$ ,  $R_8'$ ,  $R_9''$  y  $n'$  tienen los significados arriba indicados y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos.

10

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de fórmula

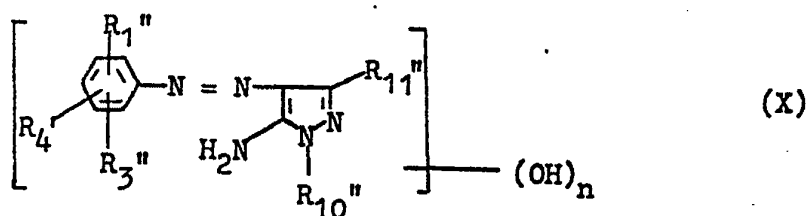


15

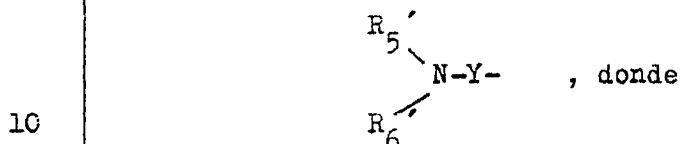
donde  $R_1'$ ,  $R_2'$ ,  $R_3'$ ,  $R_4'$  y  $n$  tienen los significados anteriormente indicados,  $R_{10}'$  significa hidrógeno, alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo o ciano, bencilo, 2-fenetilo, carbamoilo, en caso dado mono- o bien disustituido por  $C_1-C_6$ -alquilo, o sulfamoilo, o fenilo sustituido por cloro o metilo

o por 3-sulfolanilo,  $R_{11}'$  significa metilo, etilo o  $C_2-C_5$ -carboalcoxi y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos.

5 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de fórmula

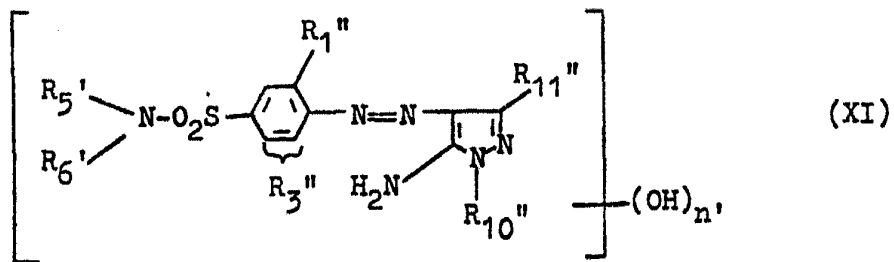


donde  $R_1''$ ,  $R_3''$  y  $n$  tienen los significados anteriormente indicados,  $R_4''$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilsulfonilo insustituído, fenilsulfonilo o un resto



15  $R_5'$ ,  $R_6'$  e  $Y$  tienen los significados anteriormente indicados,  $R_{10}''$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo, en caso dado sustituido por hidroxilo, fenilo, en caso dado sustituido por cloro, metilo o bien por sulfamilo mono- o disustituido por  $C_1-C_4$ -alquilo,  $R_{11}''$  significa metilo y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquilenos.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar con colorantes de fórmula



donde  $R_1''$ ,  $R_3''$ ,  $R_5'$ ,  $R_6'$ ,  $R_{10}''$ ,  $R_{11}''$  y  $n'$  tienen los significados anteriormente indicados y los grupos OH están enlazados con la molécula a través de restos alquileno.

5                    10.- Procedimiento para teñir materiales sintéticos de poliuretano, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 53 hojas escritas a máquina por una sola cara.

2 - ENE 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBU Y MOSES

D. P. Firmado: L. Gosta Fernández