

16 MAR. 1978

ES

11
21
22

NUMERO	460556
FECHA DE PRESENTACION	8 III 1977

AI



CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 30 987.5	9 de julio 1976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	09B	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS LIBRES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

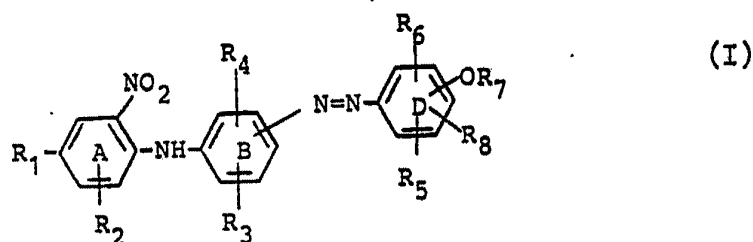
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Dr. Kersten Trautner, Dr. Karl Heinz Schünderhütte

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Gomez-Acebs

El objeto de la invención son colorantes nitroamino-
azoicos libres de grupos ácido sulfónico de fórmula



donde R_1 significa H, NO_2 , CN, halógeno, alquilo, COX_1 , SO_2X_2 ,
 5 CONH_3X_4 , SCN, OX_1 , SX_1 ó COOZ , R_2 significa H, NO_2 , halógeno,
 alquilo, O-alquilo ó arilo, R_3 significa H ó COOZ , R_4 , R_5 , in-
 dependientes entre si, significan H, alquilo, O-alquilo ó ha-
 lógeno, R_6 significa H, alquilo, arilo o cicloalquilo, R_7 sig-
 nifica H ó alquilo, R_8 significa H ó COOZ , donde X_1 significa
 10 alquilo o arilo, X_2 significa alquilo, arilo o aralquilo,
 X_3 y X_4 , independientes entre si, significan H, alquilo, arilo,
 cicloalquilo ó, junto con el átomo de nitrógeno forman un he-
 terociclo saturado de 5 hasta 7 miembros y Z significa H, al-
 quilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo, y los restos alquilo,
 15 arilo, aralquilo ó cicloalquilo anteriormente mencionados pue-
 den contener ulteriores sustituyentes no-ionógenos usuales en
 la química de los colorantes, bajo la condición de que el gru-
 po azoico esté en la posición m ó p en el anillo B con respec-
 to al grupo amino secundarios, como mínimo uno de los restos
 20 R_1 , R_3 , R_8 esté por COOZ cuando R_7 significa alquilo ó R_8 esté
 por COOZ cuando R_7 significa hidrógeno.

Bajo halógeno se entiende, dentro del alcance de la
 presente invención, fluor, bromo y preferentemente cloro.

Restos alquilo R_1 hasta R_6 adecuados son aquellos con
 25 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n-propilo,
 iso-propilo, n-butilo, terc.butilo.

Restos alquilo X_1 hasta X_4 , R_7 , Z adecuados son aquellos con 1 hasta 8 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n- ó isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, que pueden estar sustituidos por halógeno, tal como fluor, bromo ó preferentemente cloro, ciano, hidroxilo, alcoxi o aciloxi, entendiéndose bajo aciloxi C_1 - C_4 -alquilcarboniloxi, benzoiloxi.

Arilo R_2 , R_6 , Z , X_1 hasta X_4 adecuado es fenilo, en caso dado sustituido por C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alcoxi, halógeno tal como fluor, cloro, bromo, ciano ó nitro, una hasta dos veces.

Cicloalquilo X_3 , X_4 , R_6 , Z adecuado es ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo.

Restos alcoxi R_2 , R_4 , R_5 adecuados son C_1 - C_4 -alcoxi, tal como metoxi, etoxi, butoxi.

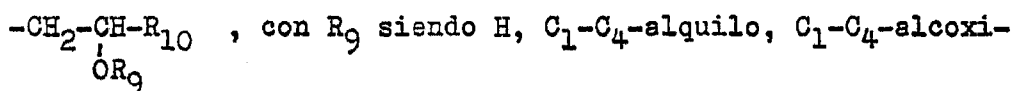
Aralquilo X_2 , X_3 , X_4 , Z adecuado son restos fenil- C_1 - C_4 -alquilo, que en el núcleo fenilo pueden estar sustituidos una a tres veces por C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alcoxi, halógeno, tal como fluor, cloro, bromo o nitro.

Heterociclos adecuados, que bajo inclusión del átomo de nitrógeno del grupo carbonamida forman X_3 y X_4 son pirrolidina, piperidina, morfolina. Preferentemente los nuevos colorantes no contienen, sin embargo, ningún heterociclo.

Colorantes preferentes son aquellos de fórmula I donde R_1 significa $COOZ$, R_2 significa H, halógeno, alquilo, R_4 y R_5 , independientes entre si, significan H, alquilo, O-alquilo ó halógeno, R_6 significa H, alquilo, arilo o cicloalquilo, R_7 significa alquilo, R_3 y R_8 significan H, donde Z significa H, alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo y los restos alquilo arilo, aralquilo o cicloalquilo anteriormente mencionados pueden llevar ulteriores restos no ionógenos usuales en la quími-

ca de los colorantes, bajo la condición de que el grupo azoico se encuentra en la posición m ó p en el anillo B con respecto al grupo amino secundario.

De entre estos colorantes tienen especial preferencia aquellos de fórmula I donde R_1 significa COOZ , R_2 significa H, cloro ó $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, R_4 y R_5 , independientes entre si, significan H, cloro, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo o $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxi, R_6 significa H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, fenilo, toliilo o ciclohexilo, R_7 significa $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, que pueden estar sustituidos por hidroxilo, fenilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilcarbonilo, especialmente metilo, etilo, propilo, butilo, 1-hidroxietilo, así como restos



carbonilo o benzoilo, R_{10} siendo H ó $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, R_3 y R_8 significan H, donde Z significa fenil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, fenilo, toliilo, ciclohexilo, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alquilo, que está sustituido por hidroxilo o fenilo (especialmente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-hidroxietilo, o restos $-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}_9}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{R}_{10}$, con $R_9 = \text{H}$ ó $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo y

$R_{10} = \text{H}$ ó $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, bajo la condición de que el grupo azoico se encuentre en la posición m ó p del anillo B con respecto al grupo amino secundario.

Colorantes muy especialmente preferidos son aquellos de fórmula I donde R_1 significa COOZ , R_2 , R_3 , R_4 y R_8 significan H, R_5 significa H, metilo, cloro, metoxi ó etoxi, R_6 significa H, metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc.butilo, fenilo o ciclohexilo, R_7 significa metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, 2-hidroxietilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-acetoxipropilo,

2-hidroxibutilo ó 2-hidroxi-3-cloropropilo, donde Z significa metilo, etilo, propilo de cadena recta o ramificada, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, fenilo, tolilo, ciclohexilo, 2-hidroxietilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-acetoxipropilo, 2-hidroxibutilo, 2-hidroxi-3-cloro-propilo ó 2-acetoxibutilo, bajo la condición de que el grupo azoico se encuentre en la posición p del anillo B con respecto al grupo amino secundario.

Otros colorantes preferentes son aquellos de fórmula I donde R_1 significa H, NO_2 , CN, R_2 significa H, halógeno, alquilo, R_4 y R_5 , independientes entre si, significan H, alquilo, O-alquilo ó halógeno, R_6 significa H, alquilo, arilo ó cicloalquilo, R_7 significa H ó alquilo, R_3 significa H, R_8 significa COOZ , donde Z significa H, alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo y los restos alquilo, aralquilo, arilo o cicloalquilo anteriormente mencionados pueden contener ulteriores sustituyentes no ionógenos usuales en la química de los colorantes, bajo la condición de que el grupo azoico se encuentre en la posición m ó p en el anillo B con respecto al grupo amino secundario.

Entre estos colorantes son colorantes especialmente preferentes aquellos de fórmula I donde R_1 significa H, NO_2 ó CN, R_2 significa H, cloro ó $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, R_3 significa H, R_4 y R_5 , independientes entre si, significan H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxi ó cloro, R_6 significa H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, fenilo, tolilo o ciclohexilo, R_7 significa H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, que puede estar sustituido por hidroxí, fenilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcoxicarboniloxi, especialmente metilo, etilo, propilo, butilo, 2-hidroxietilo ó restos de fórmula $-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}_5}{\text{CH}}-\text{R}_{10}$ con $\text{R}_9 = \text{H}$, C_1 -

C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alcoxicarbonilo ó benzoilo, $R_{10} = H$ ó C_1 - C_4 -metilo, R_8 significa $COOZ$, donde Z significa fenilo, tolilo, fenil- C_1 - C_4 -alquilo, cicloalquilo, C_1 - C_8 -alquilo, C_1 - C_8 -alquilo, que está sustituido por hidroxilo, fenilo, especialmente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo,

5 2-hidroxietilo ó restos $-CH_2-\overset{OR_9}{\underset{|}{CH}}-R_{10}$, con $R_9 = H, C_1$ - C_4 -alquilo y $R_{10} = H, C_1$ - C_4 -alquilo, bajo la condición de que el grupo azoico se encuentre en la posición m ó p del anillo B con respecto al grupo amino secundario.

10 Colorantes muy especialmente preferentes son aquellos de fórmula I donde R_1 significa H, NO_2 ó CN , R_2 significa H , cloro o metilo, R_3, R_4 y R_5 significan H , R_6 significa H , metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc.butilo, fenilo o ciclohexilo, R_7 significa H , metilo, etilo, propilo, isopropilo,

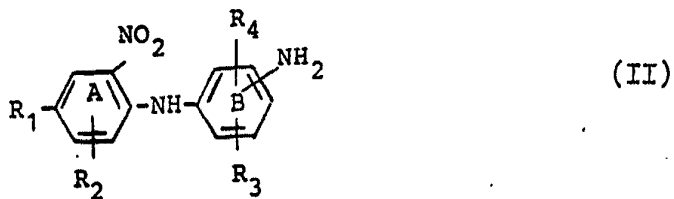
15 butilo, isobutilo, 2-hidroxietilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-acetoxipropilo, 2-hidroxibutilo ó 2-hidroxio-3-cloropropilo, R_8 significa $COOZ$, donde Z significa metilo, etilo, propilo de cadena recta o ramificada, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, fenilo, tolilo, ciclohexilo,

20 2-hidroxietilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-acetoxipropilo, 2-hidroxibutilo, 2-hidroxio-3-cloropropilo ó 2-acetoxibutilo, bajo la condición de que el grupo azoico se encuentre en la posición p del anillo B con respecto al grupo amino secundario.

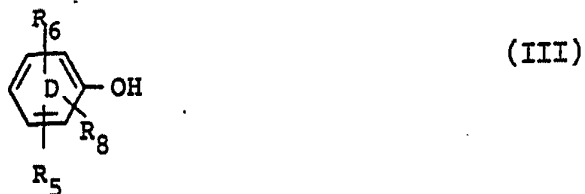
25 Los restos "voluminosos", tal como por ejemplo, el resto terc.butilo, se encuentran preferentemente en aquellas posiciones donde no produzcan ningún impedimento estérico.

Los colorantes se pueden obtener según distintos procedimientos. Un procedimiento para la obtención de los colorantes de fórmula (I) consiste en diazotar las aminas de fórmula

30

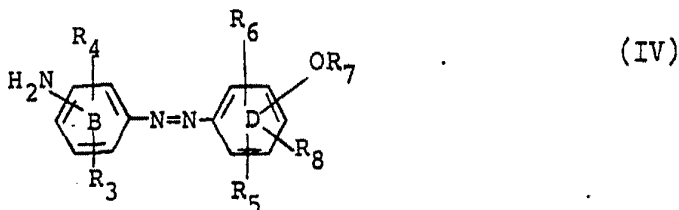


5 donde R_1 hasta R_8 tienen los significados arriba mencionados y el grupo amino se encuentra en la posición m ó p con respecto al grupo amino secundario, y se copula con compuestos de fórmula

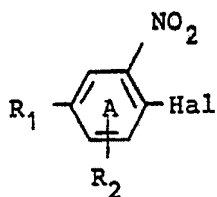


donde R_5 , R_6 y R_8 tienen el significado arriba indicado y, a continuación, en caso deseado, el grupo fenólico OH en el anillo D se alquila en forma conocida.

10 Otro procedimiento para la obtención de los colorantes (I) consiste en condensar un colorante aminoazoico de fórmula (IV)



15 donde R_3 hasta R_8 tienen el significado arriba indicado, el grupo amino se encuentra en la posición p ó m y el grupo OR_7 está en la posición o ó p con respecto al grupo azoico, con un o-nitrohalógenobenceno de fórmula (V)



(V)

donde R_1 y R_2 tienen el significado de arriba y Hal está especialmente por cloro o bromo.

Componentes diazoicos de fórmula (II) adecuados

5 son, por ejemplo:

2-nitro-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-ciano-4'-amino-difenilamina,

2,4-dinitro-5-cloro-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-3,5-dicloro-3'-aminodifenilamina,

10 2-nitro-4-benzoil-4'-metoxi-3'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-butiril-3'-metoxi-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-bencenosulfonil-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-(2-hidroxietyl)-sulfonil-3'-metil-4'-aminodifenilamina,

15 2-nitro-4-n-butilamino-carbonil-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-di-n-propil-aminocarbonil-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-N-metil-N-feniletilaminocarbonil-4'-aminodifenilamina,

20 2-nitro-4-pirrolidinil-(1)-carbonil-4'-metoxi-3'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-N-fenil-N-metil-aminocarbonil-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-di-(2-cianetyl)-aminocarbonil-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-metoxicarbonil-4'-metoxi-3'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-isopropoxi-carbonil-4'-aminodifenilamina,

25 2-nitro-4-n-octiloxicarbonil-4'-metil-3'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-(2-metoxietyl)-carbonil-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-(2-hidroxietyl)-carbonil-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-fenoxicarbonil-3'-cloro-4'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-ciclohexiloxycarbonil-4'-aminodifenilamina,
2,6-dinitro-4'-aminodifenilamina,
2-nitro-3'-etoxicarbonil-4'-aminodifenilamina,
2-nitro-4-ciano-4'-metoxicarbonil-3'-aminodifenilamina.

5 Como componentes de copulación (III) sean menciona-
dos, por ejemplo:

fenol, o-, m- y p-cresol,
2-hidroxi-1-terc.butil-benceno,
2-hidroxi-1,4-dimetilbenceno,
10 1-hidroxi-2-metoxibenceno,
1-hidroxi-3-metoxibenceno,
2-clorofenol,
2-hidroxi-bifenilo,
4-hidroxi-benzoato de metilo,
15 4-hidroxi-benzoato de n-propilo,
2-hidroxi-benzoato de isobutilo,
2-hidroxi-benzoato de isopentilo,
2-hidroxi-benzoato de fenilo,
3-hidroxi-benzoato de etilo,
20 3-hidroxi-benzoato de 2-etoxietilo,
2-hidroxi-6-metilbenzoato de metilo,
2-hidroxi-4-metil-benzoato de p-tolilo,
2-hidroxi-benzoato de 2-hidroxi-etilo,
2-hidroxi-benzoato de 2-metoxi-etilo,
25 2-hidroxi-benzoato de n-octilo,
2-hidroxi-benzoato de 2-acetoxietilo,
3-hidroxi-benzoato de bencilo,
4-hidroxi-benzoato de n-pentilo,
4-hidroxi-benzoato de 2-hidroxi-etilo,
30 4-hidroxi-benzoato de 2-metoxi-etilo,

3-hidroxibenzoato de fenilo.

Para la alquilación del grupo OH fenólico de los productos de copulación de fórmula (I), donde $R_7 = H$ son adecuados, por ejemplo: óxidos alquilénicos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, epiclorohidrina, óxido butilénico-(1, 2); haluros de alquilo, tales como cloruro metílico, bromuro etílico, cloruro n-butílico, bromuro n-octílico, cloruro bencílico, 2-cloro-dietiléter; sulfatos de dialquilo, tales como sulfato dimetílico y dietílico; ésteres de ácido sulfónico alifático y aromático, tales como n-octil-p-toluenosulfonato, iso-aril-p-toluenosulfonato, metoxietilmetilsulfonato, n-octil-p-toluenosulfonato, iso-amil-p-toluenosulfonato.

La condensación de los o-nitro-halógenobencenos (V) con los colorantes aminoazoicos (IV) a los colorantes de fórmula (I) se efectúa en forma conocida, por ejemplo, en medio acuoso bajo adición de disolventes orgánicos, tales como alcoholes o glicoles, en presencia de aceptores de ácido, tales como óxido de magnesio, carbonato de calcio, carbonatos alcalinos o bicarbonatos alcalinos. La condensación también se puede efectuar libre de agua, por ejemplo, en glicol, glicolmonometiléter o dimetilformamida, en caso dado en presencia de aminas terciarias, tales como tri-n-butilamina o de acetato de sodio. Para la condensación se emplean temperaturas entre 50 y 200°C, preferentemente entre 80 y 150°C. La diazotación de los componentes diazoicos (II) se efectúa en forma conocida.

La copulación de las aminas diazotadas (II) con los fenoles de fórmula (III) a los colorantes azoicos de fórmula (I), donde $R_7 = H$, se efectúa asimismo en forma usual, preferentemente en medio acuoso alcalino.

La eterización de los colorantes azoicos de fórmula

(I), donde $R_7 = H$, con medios de alquilación tales como haluros de alquilo, sulfatos de dialquilo ó ésteres de ácidos alquil- o bien arilsulfónicos, a los colorantes (I), donde $R_7 =$ alquilo, se efectua en forma en si conocida, por ejemplo, en medio-acuoso-alcalino o en medio orgánico acuoso, alcalino. Ventajosamente se trabaja a temperaturas de 50 a 100°C, donde, en caso de emplearse agentes de alquilación de bajo punto de ebullición (cloruro metílico) se trabaja en el autoclave. La eterización de los colorantes de fórmula (I), donde $R_7 = H$, con óxidos de alquilenos se efectua en forma en si conocida, por ejemplo en medio acuoso, alcalino o en medio orgánico acuoso, alcalino o también en medio orgánico bajo adición de alcali o intercambiadores de iones básicos. Se trabaja a temperaturas entre 50 y 160°C, al emplearse agentes de alquilación de bajo punto de ebullición, en caso dado, en el autoclave.

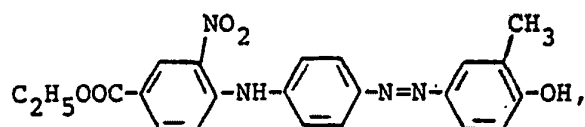
Los compuestos de fórmula (I) son adecuados para teñir y estampar materiales hidrófobos, especialmente textiles o fibras de poliésteres aromáticos; tales como tereftalatos de polietileno y poliésteres de ácido tereftálico y 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, así como triacetato de celulosa, 2½-acetato de celulosa y superpoliamidas según los procedimientos de teñido o bien de estampación usuales para esta clase de fibras. Los colorantes se emplean aquí preferentemente en forma de dispersiones acuosas finamente repartidos. Además también son adecuados para teñir a partir de disolventes orgánicos.

Los teñidos obtenidos según los procedimientos de teñido anteriormente indicados con los colorantes de fórmula (I) se caracterizan por buenas solidez generales, tales como solidez a la luz, al mojado y a la sublimación, capacidad de penetración muy buena y una tonalidad de color clara. Los te-

ñidos mixtos de los colorantes reivindicados con, por ejemplo, colorantes azules, no presentan ningún "catalitic fading".

Ejemplo 1

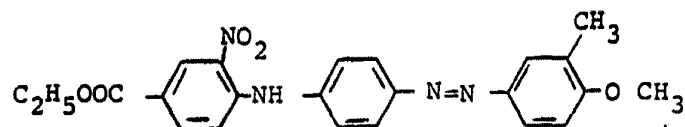
5 33,7 g de 2-nitro-4-etoxicarbonil-4'-aminodifenil-
amina se agitan en 900 cc de agua y 70 cc de ácido clorhídrico
al 30 %. A 15 - 20° se gotean 80 cc de solución al 10 % de ni-
trito sódico, se sigue agitando durante 1 hora y el nitrito en
exceso se destruye con ácido amidosulfónico. La solución de sal
10 diazónica clarificada se agrega a una mezcla de 760 cc de agua
10,8 g de o-cresol, 430 cc de celulosa y 360 cc de solución
de sosa al 20 % de 20°C. Terminada la copulación el coloran-
te se separa por succión y se lava 4 veces, cada una con 1 li-
tro de agua. Después de secar a 50°C se obtienen 40 g del co-
15 lorante de fórmula



que tiñe las fibras de poliéster oro-amarillo con buenas soli-
deces.

Ejemplo 2

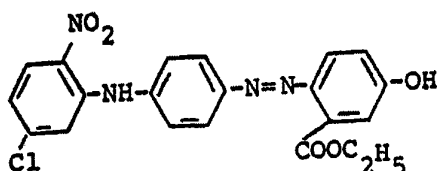
20 8,2 g del colorante del ejemplo 1 se disuelven en
400 cc de acetona y 150 cc de agua. A 55 - 60°C se agregan
7,5 g de sulfato de dimetilo y con unos 15 cc de lejía sódica
4-n se mantiene un pH de 10 - 11. Cuando después de aproximada-
mente una hora haya terminado la reacción se agita en frío y
25 por succión se separa el colorante precipitado de la fórmula



Después de secar a 50° se obtienen 7,2 g del producto que tiñe las fibras de poliéster el tonalidad amarillo tirando a rojo de buenas solideces.

5 Ejemplo 3

9,0 g de hidrocioruro de 2-nitri-5-cloro-4'-amino-difenilamina se diazotan en 400 cc de agua y 16 cc de ácido clorhídrico al 36 % en peso con 23 cc de solución al 10 % de nitrito sódico a 20°C. Se sigue agitando durante una hora y el exceso de nitrito se destruye con ácido aminosulfónico. A la solución clarificada se le agregan 5,0 g de 3-hidroxibenzoato de etilo y se amortigua con unos 50 cc de solución de sosa al 20 % a un pH de 5. Durante la descopulación se mantiene el pH en 5 - 7 mediante más solución de sosa. El colorante precipitado se separa por succión, se lava 3 veces, cada una con 250 cc de agua y se seca a 50°C. El producto, de fórmula

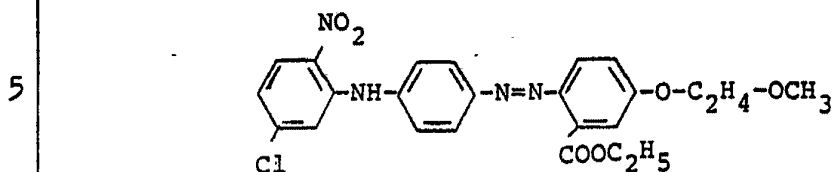


pesa 13,2 g y tiñe las fibras de poliéster en amarillo tirando a rojo con buenas solideces.

20 Ejemplo 4

9,3 g del colorante obtenido según el ejemplo 3 se disuelven en 400 cc de acetona y 125 cc de agua. Se agregan 10,7 g de metanosulfonato de 2-metoxietilo, se calienta a 55 -

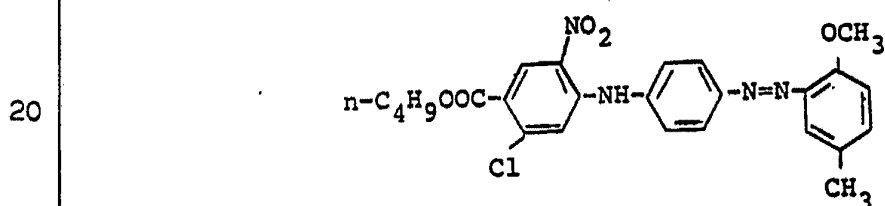
60°C y con unos 15 cc de lejía sódica 4-n se mantiene en un pH de 10 - 11. Cuando el colorante esté totalmente alquilado se separa una parte de la acetona por destilación precipitándose el colorante de fórmula



Este se separa por succión, se lava 3 veces, cada una con 150 cc de agua y se seca a 50°C; se obtienen 10 g. Las fibras de poliéster se pueden teñir en color amarillo tirando a rojo de buenas solidez.

10 Ejemplo 5

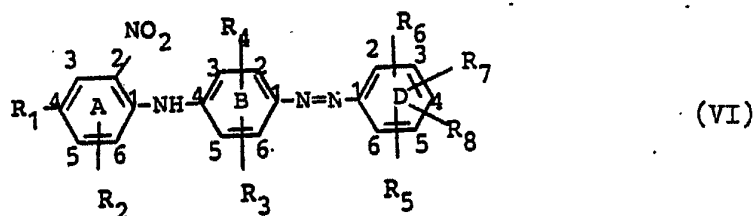
25,7 g de 3-nitro-4-cloro-benzoato de n-butilo, 24,1 g de 2-metoxi-5-metil-4'-aminoazobenceno y 18,5 g de tri-n-butilamina se agitan en 500 cc de dimetilformamida durante 9 horas a 150°C. La mezcla enfriada se concentra en vacío y el residuo se mezcla con agua hasta enturbiar. Después de reposar durante la noche se separa por succión el colorante precipitado y se lava dos veces, cada una con 1 litro de agua. Después de secar a 50°C se obtienen 39,3 g del colorante de fórmula



que tiñe las fibras de poliéster naranja-amarillo con buenas

solideces.

Procediendo como indicado en los ejemplos 1 a 5, empleando los correspondientes componentes diazoicos (II), componentes de copulación (III) y agentes de alquilación, o también los correspondientes compuestos de o-halógeno-nitro (V) y compuestos aminoazoicos (IV) se obtienen los colorantes mencionados en las tablas a continuación. Los sustituyentes R_1 hasta R_8 tienen los mismos significados como en la fórmula (I). Los números de índice antepuestos en las columnas de la tabla corresponden a la fórmula



Ejemplo no	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	O- R_7	R_8	Tonalidad de color sobre políéster
6	COO-C ₂ H ₅	H	H	H	2-CH ₃	H	4-OC ₂ H ₅	H	Amarillo tirando a rojo
7	"	H	H	H	5-CH ₃	H	2-OC ₂ H ₅	H	Amarillo tirando a rojo
8	"	H	H	H	H	H	4-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	H	Amarillo tirando a rojo
9	"	H	H	H	3-CH ₃	H	3-OC ₂ H ₄ -OCH ₃	H	Amarillo tirando a rojo
10	COO-n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	4-OCH ₃	H	Amarillo tirando a rojo
11	"	H	H	H	H	3-C ₆ H ₅	4-OC ₂ H ₅	H	Naranja
12	"	H	H	H	2-CH ₃	H	4-OC ₂ H ₅ -OH	H	Amarillo tirando a rojo
13	COOCH ₃	H	2-OCH ₃	H	H	H	4-O-n-C ₈ H ₁₇	H	Naranja
14	"	H	H	H	2-CH ₃	H	4-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ Cl CH ₃ COO	H	Amarillo tirando a rojo
15	"	H	H	H	H	H	4-OC ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	H	Amarillo tirando a rojo
16	COO-C ₂ H ₄ -OCH ₃	H	H	H	H	3-C ₆ H ₅	4-OCH ₃	H	Amarillo tirando a rojo
17	"	H	H	H	H	H	4-OC ₂ H ₅	H	Amarillo tirando a rojo
18	"	H	H	H	3-Cl	H	4-OC ₂ H ₅	H	Naranja
19	"	H	H	H	2-CH ₃	5-CH ₃	4-OCH ₃	H	Naranja
20	COO-C ₂ H ₄ -OH	H	H	H	2-CH ₃	H	4-On-C ₃ H ₇	H	Amarillo tirando a rojo
21	"	H	H	H	H	3-C ₆ H ₅	4-OCH ₃	H	Naranja
22	"	H	2-Cl	-5-Cl	H	H	4-OC ₂ H ₅	H	Naranja

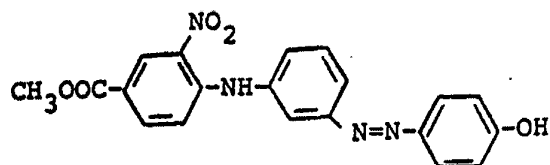
Ejemplo nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	OR ₇	R ₈	Tonalidad de color sobre poliéster
23	H	H	H	H	H	H	4-OH	2-COO-CH ₂ -C ₆ H ₅	Amarillo tirando a rojo
24	H	H	H	H	H	H	4-OCH ₃	3-COO-n-C ₈ H ₁₇	Amarillo tirando a rojo
25	H	H	H	H	H	2-CH ₃	4-OH	5-COO-p-C ₇ H ₇	Amarillo tirando a rojo
26	H	6-NO ₂	H	H	H	H	2-OCH ₃	5-COOCH ₃	Naranja
27	NO ₂	5-Cl	H	H	H	H	2-OH	5-COO-n-C ₃ H ₇	Naranja
28	CO-n-C ₄ H ₉	H	2-OCH ₃	H	H	H	4-O-C ₂ H ₅	2-COO-C ₂ H ₅	Naranja
29	SO ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	2-OH	5-COO-C ₂ H ₄ -OCH ₃	Amarillo tirando a rojo
30	SO ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	4-O-CH ₃	2-COO-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	Amarillo tirando a rojo
31	H	H	2-COO-C ₂ H ₅	H	H	3-OCH ₃	4-O-C ₂ H ₅	H	Naranja
32	H	H	2-COO-C ₂ H ₅	H	2-CH ₃	H	4-O-CH ₂ -C ₆ H ₅	H	Amarillo tirando a rojo
33	CO-NH-n-C ₄ H ₉	H	H	H	H	H	4-OH	3-COO-iso-C ₄ H ₉	Amarillo tirando a rojo
34	CO-N(CH ₃)C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	4-OH	3-COO-C ₂ H ₅	Amarillo tirando a rojo
35	CO-N-(n-C ₃ H ₇) ₂	H	H	H	H	H	4-OH	3-COO-C ₆ H ₅	Amarillo tirando a rojo
36	CO-N-(n-C ₃ H ₇) ₂	H	H	H	H	H	4-OCH ₃	3-COO-C ₆ H ₅	Amarillo tirando a rojo
37	CO-N(CH ₃)C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	4-OH	3-COO-C ₂ H ₄ -OH	Amarillo tirando a rojo
38	CO-N(-CH ₂ -CH ₂ -CN) ₂	H	H	H	H	H	4-OH	3-COO-C ₂ H ₄ -O- CH ₃ CO	Amarillo tirando a rojo
39	COOC ₆ H ₅	H	H	H	H	H	2-OCH ₃	4-OCH ₃	Naranja

Ejemplo nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	OR ₇	R ₈	Tonalidad de color sobre poliéster
40	COOC ₆ H ₅	H	2-Cl	H	3-CH ₃	H	4-O-CH ₂ -CH ₂ -OH	H	Amarillo tirando a rojo
41	COO-(H)	H	H	H	2-CH ₃	H	4-O-n-C ₆ H ₁₃	H	Amarillo tirando a rojo
42	COO-(H)	H	H	H	3-Cl	H	4-O-C ₂ H ₅	H	Naranja
43	COOCH ₃	H	H	H	H	5-	2-OCH ₃	H	Amarillo tirando a rojo
44	H	H	H	H	H	H	4-OH	2-COO-C ₆ H ₅	Amarillo tirando a rojo

Ejemplo 45

28,7 g de 2-nitro-4-metoxicarbonil-3'-aminodifenil-
amina se agitan en 1000 cc de agua y 70 cc de ácido clorhídri-
co al 30 % en peso. Se gotean 80 cc de solución al 10 % de ni-
trito sódico a 15 - 20°C, se sigue agitando durante 1 hora y
el nitrito en exceso se destruye con ácido amidosulfónico. La
solución clarificada de sal diazónica se agrega a una mezcla
de 750 cc de agua, 400 cc de cellosolve, 360 cc de solución al
20 % de sosa y 9,4 g de fenol a 20°C. Terminada la copulación

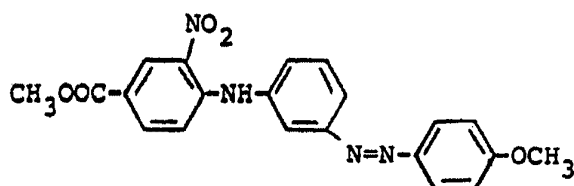
se separa por succión el colorante de fórmula



y se lava dos veces, cada una con 1 litro de agua. Después de secar a 50° se obtienen 36,3 g.

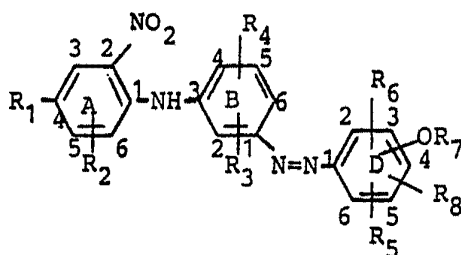
5 Ejemplo 46

7,8 g del colorante del ejemplo 45 se disuelven en 400 cc de acetona y 150 cc de agua. A 55 - 60°C se agregan 7,5 g de sulfato de dimetilo y bajo agitación se mantiene en un pH de 10 - 11 con unos 15 cc de lejía sódica 4-n. Terminada la al-
10 quilación se separa por succión el colorante precipitado de fórmula



y se lava con 500 cc de agua. Después de secar a 50° se obtie-
nen 7,5 g de colorante que tiñe las fibras de poliéster de co-
15 lor amarillo con buenas solideces.

En forma correspondiente se obtienen los colorantes de fórmula (VII)



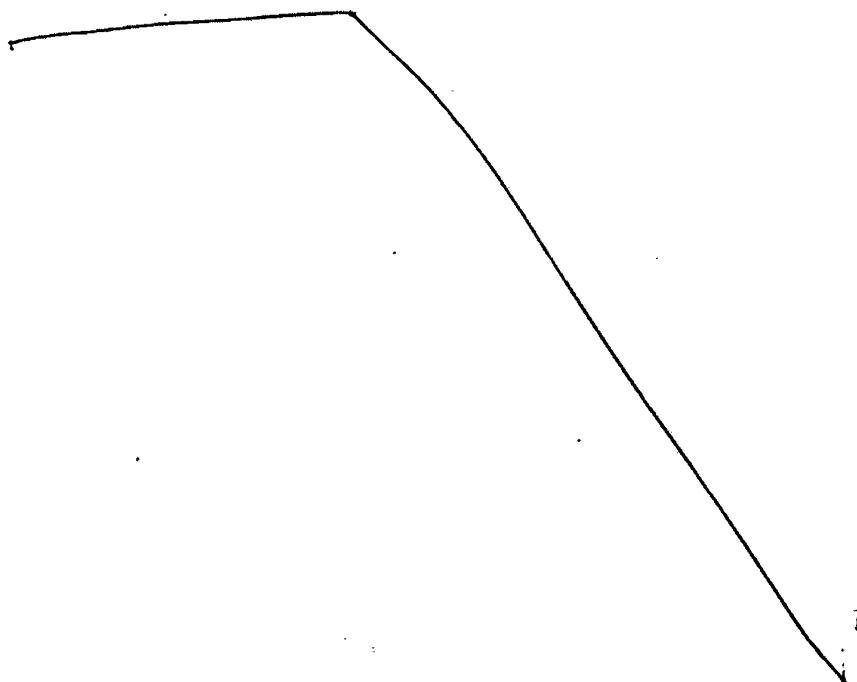
(VII)

mencionados en la tabla a continuación.

Los números de índice antepuestos en las columnas de la tabla corresponden a ésta. Los sustituyentes R_1 hasta R_8 tienen el mismo significado como en la fórmula I.

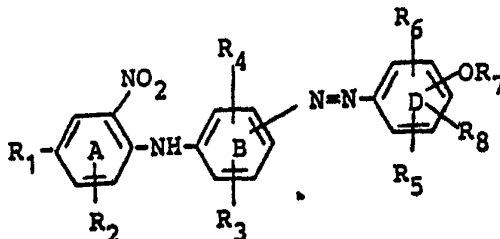
Ejemplo no	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	OR ₇	R_8	Tonalidad de color sobre poliéster
5 47	H	5-Cl	H	H	H	H	4-OH	3-COO-C ₂ H ₄ -OCH ₃	Amarillo
48	H	5-Cl	H	H	H	H	2-OH	5-COO-C ₂ H ₄ -OH	"
49	H	H	H	H	H	H	4-OCH ₃	3-COO-n-C ₇ H ₁₅	"
50	CO-C ₆ H ₅	H	6-OCH ₃	H	H	H	2-OCH ₃	5-COOCH ₃	"
51	CO-N ^(H)	H	6-OCH ₃	H	H	2-CH ₃	4-OH	3-COOCH ₃	"
52	COOCH ₃	H	6-OCH ₃	H	H	H	4-OCH ₃	H	"
53	COO-N-C ₈ H ₁₇	H	6-CH ₃	H	H	2-CH ₃	4-O-C ₃ H ₇	H	"
54	CN	H	6-COOCH ₃	H	H	H	4-O-CH ₂ -CH(OH)CH ₃	H	"

10 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.

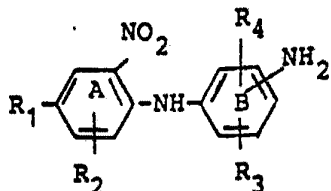


Reivindicaciones

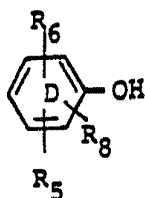
1. Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos libres de grupos ácido sulfónico de fórmula



- 5 donde R_1 significa H, NO_2 , CN, halógeno, alquilo, COX_1 , SO_2X_2 , CONX_3X_4 , SCN, OX_1 , SX_1 ó COOZ , R_2 significa H, NO_2 , halógeno, alquilo, O-alquilo ó arilo, R_3 significa H ó COOZ , R_4 y R_5 , independientes entre si, significan H, alquilo, O-alquilo ó halógeno, R_6 significa H, alquilo, arilo o cicloalquilo, R_7 significa H ó alquilo, R_8 significa H ó COOZ , donde X_1 significa alquilo o arilo, X_2 significa alquilo, arilo o aralquilo, X_3 y X_4 , independientes entre si, significan H, alquilo, arilo, cicloalquilo y junto con el átomo de nitrógeno forman un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado, y Z significa
- 10 H, alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo, y los restos de alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo antes mencionados pueden contener ulteriores sustituyentes no ionógenos usuales en la química de los colorantes, bajo la condición de que el grupo azoico esté en la posición m ó p en el anillo B con respecto al grupo amino secundario, como mínimo uno de los restos
- 15 R_1 , R_3 , R_8 signifique COOZ cuando R_7 signifique alquilo ó R_8 signifique COOZ cuando R_7 signifique hidrógeno, caracterizado porque aminas de fórmula
- 20

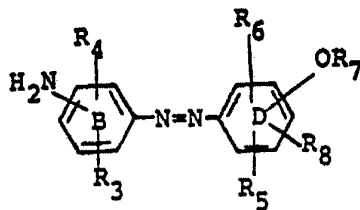


5 donde R_1 hasta R_4 tienen los significados arriba indicados y el grupo amino se encuentra en la posición m ó p respecto al grupo amino secundario, se diazota y se copula con compuestos de fórmula

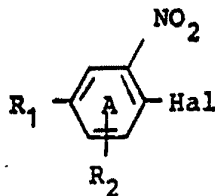


donde R_5 , R_6 y R_8 tienen el significado arriba indicado y, si se desea, el grupo OH fenólico en el anillo D se alquila en forma conocida.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un colorante aminoazoico de fórmula



15 donde R_3 hasta R_8 tienen los significados indicados en la reivindicación 1, el grupo amino se encuentra en la posición p ó m y el grupo OR_7 se encuentra en la posición o ó p con respecto al grupo azoico, se condensa con un *o*-nitrohalógenobenzeno de fórmula



donde R_1 y R_2 tienen el significado arriba indicado y Hal significa especialmente cloro o bromo.

3. Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos libres de grupos ácido sulfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 21 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 JUL. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGEDO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez

10