

16 MAR. 1978

ES 460557
FECHA DE PRESENTACION
8 JUL 1977



CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

PRORRIDADES:		
(30) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 30 988.6	9 de julio de 1976	República Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	

(54) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES NITROAMINOAZOICOS
LIBRES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO

(71) SOLICITANTE (S)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)

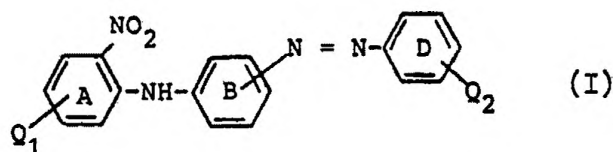
Dr. Kersten Trautner, Dr. Karl Heinz Schüdenhütte

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

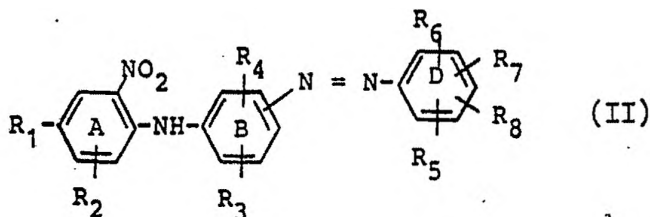
Gomez-Acebo

El objeto de la presente invención son colorantes nitroaminoazoicos libres de grupos ácido sulfónico de fórmula



5 donde Q_1 y Q_2 , independientes entre si, significan hidrógeno ó el grupo $V-(A-O)_nZ$, pero sin embargo no están simultáneamente por hidrógeno, A significa un grupo alquileo, V significa un enlace directo o un miembro puente, Z significa hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo ó acilo y n representa un número entero de 2 - 10, los anillos A, B y D pueden contener
10 ulteriores sustituyentes no iónicos, usuales en la química de los colorantes azoicos, tales como, por ejemplo, halógeno, grupos alquilo, nitro, alcoxi, carboxilo, éster y grupos carboxilo esterificados con cadenas poliéster, encontrándose el grupo azoico en la posición m ó p.

15 Colorantes preferentes corresponden a la fórmula



20 donde R_1 significa H, NO_2 , CN, halógeno, alquilo, COX_1 , SO_2X_2 , COX_3X_4 , $SO_2-NRX_3X_4$, COOZ, SCN, OX_1 , SX_1 ó $V-(A-O)_mZ$, R_2 significa H_1NO_2 , halógeno, alquilo, O-alquilo ó arilo, R_3 , 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, $V-(A-O)_mZ$ ó V-Z, R_8 significa H, $V-(A-O)_mZ$ ó V-Z, donde X_1 significa alquilo ó arilo, X_2 significa alqui-

lo, arilo o aralquilo, X_3 y X_4 , independientes entre si, significan H, alquilo, arilo o cicloalquilo o junto con el átomo de nitrógeno formen un heterociclo saturado, de 5 a 7 miembros y Z significa H, alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo, m representa un número entero de 2 - 8, V y A tienen los significado más arriba indicados y los restos alquilo, arilo, aralquilo ó 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 con respecto al grupo amino secundario en el anillo B y que como mínimo uno de los restos R_1 , R_7 y R_8 , independientes entre si, esté por el resto $V-(A-O)_m Z$.

Bajo grupos alquilenos se entienden dentro del marco de esta invención aquellos con 2 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ ó $-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$.

Miembros de puente V adecuados son $-\text{NY}-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NY}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-$, de los cuales tienen preferencia $-\text{O}-$ y $-\text{COO}-$; aquí Y significa H ó alquilo.

Restos alquilo R_1 a R_6 , Y adecuados son aquellos con 1 a 4 átomos de carbono que, preferentemente, están insustituidos.

Restos alquilo X_1 a X_4 , Z adecuados son aquellos con 1 a 8 átomos de carbono que pueden estar ulteriores sustituidos por halógeno, ciano, hidroxilo, C_1-C_4 -alcoxi o aciloxi, entendiéndose bajo aciloxi C_1-C_4 -alquilcarbonilo, benzoi oxo.

Arilo R_2 , R_6 , X_1 hasta X_4 , Z adecuado es fenilo, que,

en caso dado, puede estar una o dos veces sustituido por C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alcoxi, halógeno, tal como fluor, cloro, bromo, ciano ó nitro.

5 Cicloalquilo R_6 , X_3 hasta X_4 , Z adecuado es ciclo-
pentilo, ciclohexilo, cicloheptilo.

 *Estos alquilo R_2 hasta R_5 adecuados son aquellos
con 1 - 4 átomos de carbono.

10 Aralquilo X_2 , Z adecuado son los restos de fenil- C_1 -
 C_4 -alquilo que en el núcleo fenilo pueden estar una hasta
tres veces sustituidos por C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alcoxi, haló-
geno (tal como fluor, cloro, bromo) ó nitro.

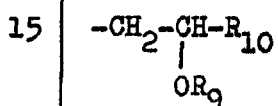
15 Heterociclos adecuados, que bajo la inclusión del átomo
de nitrógeno del grupo carbonamida o bien sulfonamida forman
 X_3 y X_4 , son pirrolidina, piperidina, morfolina. Los nue-
vos colorantes, sin embargo, preferentemente no contienen nin-
gún heterociclo.

 Bajo halógeno se entiende en esta invención fluor,
bromo ó, preferentemente, cloro.

20 Colorantes preferentes son aquellos de fórmula (II)
donde R_1 significa $COO-(C_2H_4-O)_mZ$ ó $COOZ$, R_2 significa H, ha-
lógeno, alquilo, R_3 y R_8 significan H, R_4 , R_5 , independientes
entre si significan H, alquilo, O-alquilo ó halógeno, R_6 sig-
nifica H, alquilo, arilo o cicloalquilo, R_7 significa
25 O- $(C_2H_4-O)_mZ$ ó V-Z, donde Z significa H, alquilo, arilo, aral-
quilo o cicloalquilo, m tiene el significado arriba indicado,
y los restos alquilo, aralquilo, arilo ó cicloalquilo ante-
riormente mencionados pueden contener ulteriores sustituyentes
no ionógenos usuales en la química de los colorantes, tal y
como se mencionados por ejemplo anteriormente, bajo la condi-
30 ción de que el grupo azoico esté en la posición m ó p en el

anillo B con respecto al grupo amino secundario y el resto R_7 esté en la posición o ó p respecto al grupo azoico y que como mínimo uno de los restos R_1 y R_7 contenga el grupo $(C_2H_4O)_m$.

Bajo estos colorantes son de destacar especialmente aquellos de fórmula (II) donde R_1 significa $COO-(C_2H_4-O-)_mZ$ ó $COOZ$, R_2 significa H, cloro ó C_1-C_4 -alquilo, R_3 y R_8 significan H, R_4 y R_5 , independientes entre si, significan H, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxi ó cloro, R_6 significa H, C_1-C_4 -alquilo, fenilo, toloilo o ciclohexilo, R_7 significa $O-(C_2H_4-O-)_mZ$ ó $O-Z$, m tiene el significado arriba indicado y Z significa H, fenilo, fenil- C_1-C_4 -alquilo, toloilo, ciclohexilo, C_1-C_8 -alquilo, C_1-C_8 -arilo, que está sustituido por hidroxilo ó fenilo, especialmente metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-hidroxietilo, así como el resto



donde R_9 significa H, C_1-C_4 -alquilo, C_1-C_4 -alcoxicarbonilo o benzoilo, R_{10} significa H, C_1-C_4 -alquilo, 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, que el resto R_7 se encuentre en la posición o ó p con respecto al grupo azoico y que como mínimo uno de los restos R_1 y R_7 contenga el grupo $(C_2H_4O)_m$.

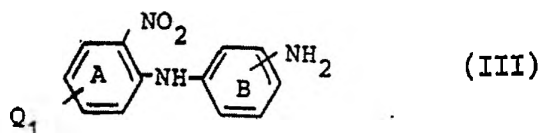
Colorantes a destacar especialmente son aquellos de fórmula (II) donde R_1 significa $COO-(C_2H_4-O-)_mZ$ ó $COOZ$, R_2 , R_3 , R_4 y R_8 significan H, R_5 significa H, metilo, cloro, metoxi ó etoxi, R_6 significa H, metilo, etilo, propilo, isopropilo, terc.butilo, fenilo ó ciclohexilo, R_7 significa $O-(C_2H_4-O-)_mZ$ ó $O-Z$ y m tiene el significado arriba indicado, Z, independiente entre si, significa H, metilo, etilo, n- e

isopropilo, butilo, fenilo, pentilo, hexilo, bencilo, fenilo, tolilo, ciclohexilo, 2-hidroxietilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-acetoxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-hidroxil-3-cloropropilo ó 2-metoxibutilo, bajo la condición de que el grupo azoico se encuentre en la posición p en el anillo B con respecto al grupo amino secundario, que R₇ se encuentre en la posición o ó p con respecto al grupo azoico y que como mínimo uno de los restos R₁ ó R₇ contenga el grupo (C₂H₄O)_m.

Otros colorantes preferentes son aquellos de fórmula (II) y de los tipos preferentes derivados de ella donde R₁ significa H, NO₂ ó CN, R₂ significa halógeno (preferentemente cloro), NO₂ ó C₁-C₄-alcoxi, R₇ significa O-(C₂H₄-O)_mZ ó O-Z, R₈ significa COO-(C₂H₄-O)_mZ ó COOZ y los demás restos, así como m, tienen los significados arriba indicados, bajo la condición de que el grupo azoico esté en la posición m ó p en el anillo B con respecto al grupo amino secundarios, que el resto R₇ esté en la posición o ó p con respecto al grupo azoico y que como mínimo uno de los restos R₇ y R₈ contenga el grupo (C₂H₄O)_m.

Los restos "voluminosos", tales como por ejemplo, terc.butilo, se encuentran preferentemente en aquellas posiciones donde no producen un 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

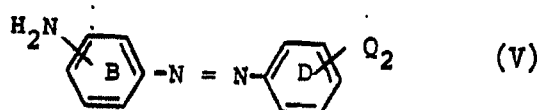


donde Q_1 , A y B tienen los significados de arriba y el grupo amino se encuentra en el anillo en la posición o ó m con respecto al grupo amino secundario, y se copula con compuestos de fórmula

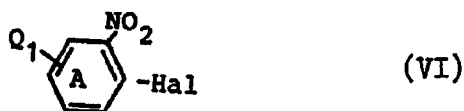


donde D tiene el significado de arriba, y a continuación, en caso deseado, el grupo OH fenólico y/o el grupo carboxilo en caso dado existente en el núcleo D se transforma en forma en si conocida en el resto Q_2 con el significado de arriba.

10 Otro procedimiento para la obtención de los colorantes de fórmula (I) consiste en condensar un colorante amino-azoico de fórmula



15 donde B, D y Q_2 tienen los significados de arriba y el grupo amino en el anillo B se encuentra en la posición m ó o con respecto al grupo azoico, con un o-nitrohalógenobenceno de fórmula



20 donde A y Q_1 tienen los significados arriba indicados y Hal significa bromo, especialmente cloro.

Componentes diazoicos de fórmula (III) adecuados son, por ejemplo:

- 2-nitro-4'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-ciano-4'-amino-difenilamina,
 5 2,4-dinitro-5-cloro-4'-aminodifenilamina,
 2-nitro-3,5-dicloro-3'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-benzoil-4'-metoxi-3'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-butiril-3'-metoxi-4'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-bencenosulfonil-4'-aminodifenilamina,
 10 2-nitro-4-(2-hidroxietil)-sulfonil-3'-metil-4'-aminodifenilamina,
 na,
 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,
 15 na,
 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-cianetil)-aminocarbonil-4'-aminodifenilamina,
 20 2-nitro-4-metoxicarbonil-4'-metoxi-3'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-isopropoxi-carbonil-4'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-n-octiloxicarbonil-4'-metil-3'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-(2-metoxietil)-carbonil-4'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-(2-hidroxietil)-carbonil-4'-aminodifenilamina,
 25 2-nitro-4-fenoxicarbonil-3'-cloro-4'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-ciclohexiloxicarbonil-4'-aminodifenilamina,
 2,6-dinitro-4'-aminodifenilamina,
 2-nitro-3'-etoxicarbonil-4'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-ciano-4'-metoxicarbonil-3'-aminodifenilamina.

- éster de ácido 4'-aminodifenilamin-4-carboxílico del éter hexaetilenglicolmonometílico,
 semi-éster de ácido 4'-aminodifenilamin-4-carboxílico del tetraetilenglicol,
 5 semiéster de ácido 4'-amino-difenilamin-4-carboxílico del dietilenglicol,
 N-(2-carboxifenil)-amida del ácido 4-(4'-aminofenil)-3-nitro-bencenosulfónico,
 éster de (3-metoxicarbonil)-fenilo del ácido 4-(4'-aminofenil)-3-nitrobencenosulfónico.
 10

- Como componentes de copulación (IV) sean mencionados, por ejemplo:
- fenol, o-, m- y p-cresol,
 2-hidroxi-1-terc.butil-benceno,
 15 2-hidroxi-1,4-dimetilbenceno,
 1-hidroxi-2-metoxibenceno,
 1-hidroxi-3-metoxibenceno,
 2-clorofenol,
 2-hidroxibifenilo,
 20 4-hidroxibenzoato de metilo,
 4-hidroxibenzoato de n-propilo,
 2-hidroxibenzoato de isobutilo,
 2-hidroxibenzoato de isopentilo,
 2-hidroxi-benzoato de fenilo,
 25 3-hidroxibenzoato de etilo,
 3-hidroxibenzoato de 2-etoxietilo,
 2-hidroxi-6-metilbenzoato de metilo,
 2-hidroxi-4-metil-benzoato de p-tolilo,
 2-hidroxi-benzoato de 2-hidroxi-etilo,
 30 2-hidroxibenzoato de 2-metoxi-etilo,

- 2-hidroxibenzoato de n-octilo,
 2-hidroxibenzoato de 2-acetoxietilo,
 3-hidroxibenzoato de bencilo,
 4-hidroxibenzoato de n-pentilo,
 5 4-hidroxibenzoato de 2-hidroxi-etilo,
 4-hidroxibenzoato de 2-metoxi-etilo,
 3-hidroxi-benzoato de fenilo,
 2-hidroxibenzoato de dietilenglicol-mono-n-butiléter,
 2-hidroxibenzoato de hexaetilenglicol-monometiléter,
 10 4-hidroxibenzoato de dietilenglicol-monoetiléter,
 3-hidroxibenzoato de tetraetilenglicol-monometiléter.

Para la alquilación del grupo OH fenólico en el anillo D son adecuados, por ejemplo: óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorohidrina,
 15 óxido de butileno-(1,2); haluros de alquilo, tales como cloruro de metilo, bromuro de etilo, cloruro de butilo, bromuro de octilo, cloruro de bencilo, 2-etoxi-2'-cloro-dietiléter, dietilenglicol-monometil-mono-(2-cloroetil)-éter, dietilenglicol-mono-(2-cloroetiléter), trietilenglicol-mono-(2-cloroetiléter),
 20 tetraetilenglicol-mono-(2-cloroetiléter); sulfatos dialquílicos tales como sulfato dimetílico y dietílico; ésteres de ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos, tales como iso-amil-o-toluenosulfonato, n-octil-p-tolueno-sulfato, glicol-mono-(2-metoxietil)-éter-mono-metilsulfonato, tetra-etilenglicol-mono-p-toluenosulfonato, trietilenglicol-mono-etiléter-mono-metilsulfonato.
 25 fonato.

Los derivados de polietilenglicol empleados para la alquilación se pueden componer también de mezclas de compuestos homólogos. Así se puede emplear, por ejemplo, en lugar del compuesto unitario $\text{Cl}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_4\text{CH}_3$ una mezcla de $\text{Cl}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_v\text{CH}_3$,
 30

donde la parte principal con $v = 3, 4, 5$ asciende a un 70 %, los restantes 30 % se reparten entre $v = 1, 2, 6, 7, 8$.

En forma correspondiente pueden representar los restos $\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m\text{Z}$, $\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_m\text{Z}$ una mezcla con $m = 0 - 8$.

5 Los colorantes aminoazoicos de fórmula (V) son, por ejemplo:

dietilenglicol-mono-4-(4'-aminobenzolazo-) feniléter-monoetiléter,

10 dietilenglicol-mono-4-(3'-aminobenzolazo-) feniléter-mono-metiléter,

dietilenglicol-mono-4-(4'-aminobenzolazo) 3-metilfenil-monometiléter,

4'-amino-2-metoxi-5-metil-azobenceno,

15 dietilenglicol-mono-4'-amino-4-hidroxi-azobenceno-3-carboxilato-mono-butiléter.

o-nitrohalógenobencenos de fórmula (VI) son, por ejemplo:

4-cloro-3-nitro-benzoato de metilo,

4-cloro-3-nitro-benzonitrilo,

20 1,3-dinitro-2-clorobenceno,

trietilenglicol-mono-etiléter-3-cloro-3-nitrobenzoato,

N,N-dietilamida de ácido 4-cloro-3-nitrobenzenosulfónico,

ácido 4-cloro-3-nitrobenzoico.

25 La diazotación del componente diazoico (III) se efectúa en forma en sí conocida.

La copulación de las aminas diazotadas (III) con los fenoles (IV) se efectúa asimismo en la forma usual, preferentemente en medio alcalino acuoso.

30 La condensación de los o-nitrohalogenobencenos (VI) con los colorantes aminoazoicos (V) se efectúa también en for-

ma conocida, por ejemplo, en medio acuoso bajo adición de disolventes orgánicos, tales como alcoholes, glicoles, en presencia de aceptores de ácido, tales como óxido de magnesio, carbonato de calcio, carbonatos alcalinos ó bicarbonatos alcalinos. La condensación también se puede realizar libre de agua, por ejemplo, en glicol ó glicolmonometiléter ó dimetilformamida en presencia de aminas terciarias, tales como tri-n-butilamina ó de acetato sódico. Para las condensaciones se emplean temperaturas entre 50 y 200°C, preferentemente entre 80 y 170°C.

También la eterización de los colorantes azoicos (II) donde R_7 es OH, con los agentes de alquilación arriba mencionados, donde $(A-O)_m-Z$ es alquilo, se efectúa en forma en si conocida, por ejemplo, en medio acuoso-alcalino o en medio alcalino acuoso-orgánico. Se trabaja favorablemente a temperaturas de 50 a 100°C, donde en caso dado con agentes de alquilación de bajo punto de ebullición (cloruro de metilo) se trabaja en el autoclave.

La eterización de los colorantes de fórmula (II), donde R_7 es OH con óxidos de alquileo se efectúa en forma en si conocida, por ejemplo, en medio acuoso alcalino o en medio alcalino acuoso-orgánico ó también en medio orgánico bajo adición de alcali o intercambiadores de iones básicos. Se trabaja a temperaturas entre 50 y 150°C, con óxidos de alquileo de bajo punto de ebullición en caso dado en el autoclave.

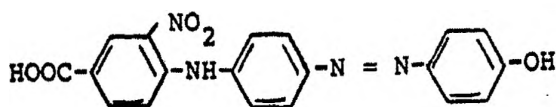
Los compuestos de fórmula (II) son adecuados para teñir y estampar materiales hidrófobos, especialmente textiles o fibras de poliésteres aromáticos, tales como polietilentereftalatos y poliésteres de ácido tereftálico y 1,4-bishidroximetil-ciclohexano así como tetraacetato de celulosa, 2/2-acetato de celulosa y superpoliamidas sintéticas según los procedimientos

tos de teñido y de estampación para estas clases de fibras. Los colorantes se emplean aquí preferentemente en forma de preparados acuosos, que en el presente caso se pueden obtener en forma especialmente sencilla.

5 Los nuevos colorantes son, ante todo, adecuados para teñir fibras de poliéster a partir de flota acuosa por el procedimiento de extracción, ya que se caracterizan por una buena capacidad de penetración y sintetización. Los teñidos obtenidos son muy claros y presentan buenas solidez generales, tales
10 como como solidez a la luz, al sublimado y a las medidas.

Ejemplo 1

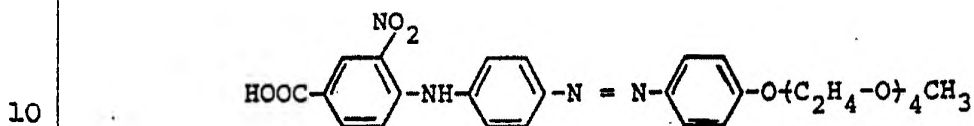
27,4 g de 2-nitro-4-carboxi-4'-aminodifenilamina se disuelven en 850 cc de agua a un pH de 10. Agréganse 75 cc de solución de nitrito sódico al 10 % y la solución se vierte en
15 el transcurso de 1 hora a una mezcla de 350 g de hielo y 45 cc de ácido clorhídrico al 30 %. Se sigue agitando a 5°C durante 1 hora y el nitrito en exceso se destruye con ácido amidosulfónico. La suspensión de la sal diazónica se agrega a una mezcla de 9,6 g de fenol, 320 cc de solución al 20 % de sosa,
20 270 g de hielo y 380 cc de cellosolve. Terminada la copulación se separa por succión el colorante precipitado de fórmula



y se lava con 1 litro de agua. Después de secar a 50°C se obtienen 35 g de polvo amarillo-marrón.

Ejemplo 2

37,8 g de 4'-(4-hidroxibenzolazo)-2-nitro-4-carboxi-difenilamina y 68 g de trietilenglicol-2-cloroetil-monometiléter se agitan en 150 cc de agua y 250 cc de isopropanol con 20,3 cc de lejía sódica al 40 % y 7 g de sosa durante 8 horas a 100°C en el autoclave. Después de enfriar se separa por succión el colorante precipitado y se lava con 100 cc de agua. Después de secar a 80°C en vacío se obtienen 51 g de colorante de fórmula



que tiñe las fibras de poliéster a partir de flota acuosa a temperatura de ebullición en tonalidad amarillo tirando a rojo.

15 Empleado en lugar del trietilenglicol-2-cloroetil-monometiléter para la alquilación 68 g de una mezcla de fórmula $\text{Cl}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_v-\text{VH}_3$, donde $v = 1$ (2 %), 2 (12 %), 3 (23 %), 4 (26 %), 5 (19 %), 6 (12 %), 7 (5 %), 8 (1 %) con las proporciones incrementadas en paréntesis en % en peso, se obtiene asimismo un colorante que tiñe las fibras de poliéster, según el procedimiento de teñido descrito, de tonalidad amarillo oro con buenas solideces.

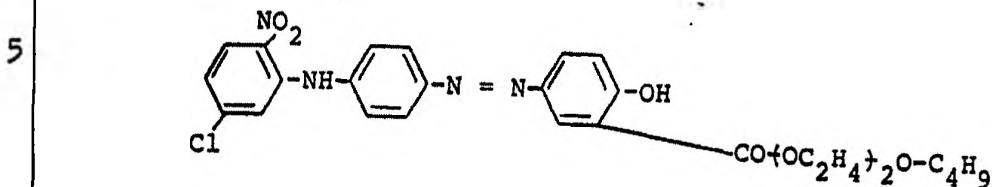
20

Ejemplo 3

30 g de hidrocioruro de 2-nitro-5-cloro-4'-aminodifenilamina se diazotan en 1400 cc de agua y 55 cc de ácido clorhídrico al 36 % con 75 cc de solución al 10 % de nitrito sódico a 20°C. Se agita durante 1 hora y el exceso de nitrito se destruye con ácido amidosulfónico. A la solución clarifica-

25

da se le agregan 28,2 g de O-n-butil-O'-salicoil-dietilenglicol y se amortigua a un pH de 7. El colorante precipitado se separa por succión, se lava con 200 cc de agua y se seca en vacío a 70°C. El producto de copulación de fórmula

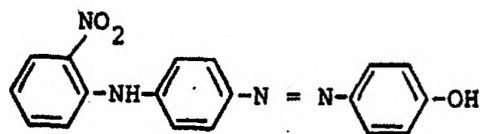


tiñe las fibras de poliéster en tonalidades amarillas tirando a rojo con buenas solideces.

Ejemplo 4

10 22,9 g de 2-nitro-4'-aminodifenilamina se diazotan en 100 cc de agua y 55 cc de ácido clorhídrico al 36 % con 76 cc de solución al 10 % de nitrito sódico a 20°C. Se agita durante una hora y el exceso de nitrito se destruye con ácido amidosulfónico. A la solución clarificada se le agregan 9,5 g de fenol y se amortigua con solución al 20 % de sosa a un pH

15 de 7. El colorante precipitado se separa por succión, se lava con 500 cc de agua y se seca en vacío a 50°C. Se obtienen 29,7 g del producto amarillo-marrón de fórmula

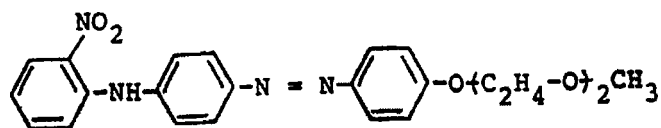


Ejemplo 5

20 29,7 g de 2-nitro-4'-(4-hidroxibenzolazo)-difenilamina se alquilan en 500 cc de acetona y 200 cc de agua con 59,4 g de éster del ácido dietilenglicol-monometiléter-mono-metan-

sulfónico a 60°C y un pH de 11-12. Mediante goteado de unos 60 cc de lejía sódica 4-n se mantiene el pH en el margen deseado. Terminada la reacción se separa una parte de la acetona por destilación y el colorante precipitado, de fórmula

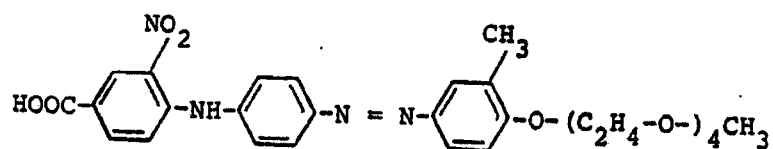
5



se separa por succión y se lava con 500 cc de agua. Después de secar en vacío a 70°C se obtienen 43 g de polvo marrón que tiñe el poliéster de color amarillo tirando a rojo con buenas solidez.

10 Ejemplo 6

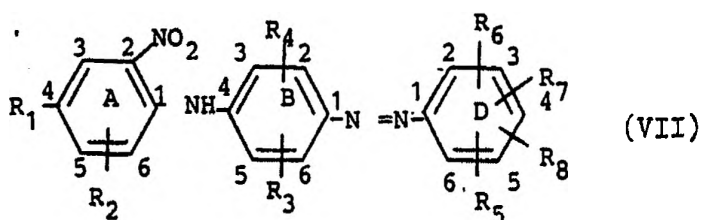
0,5 partes del colorante de fórmula



se disuelven neutro en un baño de 500 partes de agua que contiene una parte de laurilsulfato. Después de agregar 2 partes de ácido acético al 60 % se tiñen en esta flota 50 partes de un tejido de manera que bajo suficiente movimiento del tejido y/o suficiente circulación de la flota el baño se caliente a 120°C y se tiña durante 1 hora a esta temperatura. A continuación se enjuaga y se seca. Se obtiene un teñido amarillo oro con buena solidez a la luz y al sublimado.

20

Procediendo como indicado en los ejemplos 1 a 5 utilizando los correspondientes componentes diazoicos (III), componentes de copulación (IV) y agentes de alquilación, o bien de los correspondientes compuestos de o-halógenonitro (VI) y compuestos aminoazoicos (V) se obtienen los colorantes mencionados en la tabla 1 a continuación de fórmula



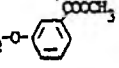




donde R_1 a R_8 tienen el mismo significado como en la fórmula (II).

10

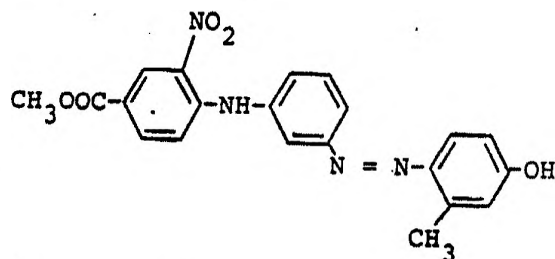
Los números de índice antepuestos en las columnas de la tabla 1 corresponden a la fórmula (VII).

Tabla 1

Ejemplo no	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	Tonalidad de color sobre poliéster
7	COOH	H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₂ C ₂ H ₅	H	amarillo tirando a rojo
8	COOH	H	H	H	H	5- 	2-O-(C ₂ H ₄ -O) ₃ CH ₃	H	" " "
9	COO-(C ₂ H ₄ -O) ₆ CH ₃	H	H	H	H	2-CH ₃	4-OH	H	" " "
10	"	H	H	H	H	3-tert.- C ₄ H ₉	4-OH	H	" " "
11	COO-(C ₂ H ₄ -O) ₂ CH ₃	H	H	H	2-CH ₃	5-CH ₃	4-OH	H	" " "
12	"	H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₂ CH ₃	H	" " "
13	"	H	H	H	2-OCH ₃	H	4-OH	H	naranja
14	"	H	H	H	3-Cl	H	4-OH	H	"
15	COO-(C ₂ H ₄ -O) ₄ H	H	H	H	3-OCH ₃	H	4-OH	H	"
16	COO-C ₂ H ₄ -O) ₂ H	H	H	H	H	3-CH ₃	4-OH	H	amarillo tirando a rojo
17		H	H	H	H	2-CH ₃	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₄ H	H	" " "
18		H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₃ C ₂ H ₅	H	" " "
19	H	H	H	H	H	2-CH ₃	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₃ H	H	Amarillo tirando a rojo
20	CN	H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₂ H	H	" " "
21	NO ₂	5-Cl	H	H	H	3-CH ₃	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₄ H	H	" " "
22	CO-C ₄ H ₉	H	2-OCH ₃	H	H	5-CH ₃	2-O-(C ₂ H ₄ -O) ₃ C ₂ H ₅	H	" " "
23	SO ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	4-OH	3-COO-(C ₂ H ₄ -O) ₆ CH ₃	naranja
24	SO ₂ -CH ₂ -CH-OH	H	2-CH ₃	H	H	H	4-OH	3-COO-(C ₂ H ₄ -O) ₂ - C ₄ H ₉	"
25	CO-NH-C ₄ H ₉	H	H	H	H	5- 	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₄ H	H	Amarillo tirando a rojo
26	CO-N-(C ₃ H ₇) ₂	H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₃ H	H	" " "
27	CO-N(-CH ₃)-C ₂ H ₄ - C ₆ H ₅	H	H	H	H	2-CH ₃	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₄ H	H	" " "
28	CO-N(-CH ₃)-C ₆ H ₅	H	H	H	H	3-CH ₃	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₅ H	H	" " "
29	CO-N(-C ₂ H ₄ -CN) ₂	H	H	H	H	H	2-OH	5-COO-(C ₂ H ₄ -O) ₂ - C ₂ H ₅	naranja
30	H	6-NO ₂	H	H	H	H	4-OH	2-COO-(C ₂ H ₄ -O) ₄ CH ₃	"
31	COO-C ₂ H ₇	H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₂ C ₂ H ₅	H	Amarillo tirando a rojo
32	COO-C ₂ H ₄ -OCH ₃	H	H	H	H	H	"	H	" " "
33	COO-C ₂ H ₄ -OH	H	H	H	H	3-Cl	"	H	naranja
34	COO-C ₆ H ₅	H	2-Cl	H	H	H	"	H	Amarillo tirando a rojo
35	COO- 	H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₃ H	H	amarillo tirando a rojo
36	COO-(C ₂ H ₄ -O) ₃ C ₂ H ₅	H	H	H	H	5-CH ₃	2-OCH ₃	H	" " "
37	SO ₂ -N(-C ₂ H ₄) ₂	H	H	H	H	H	4-OH	3-COO-(C ₂ H ₄ -O) ₂ - C ₄ H ₉	" " "

Ejemplo 38

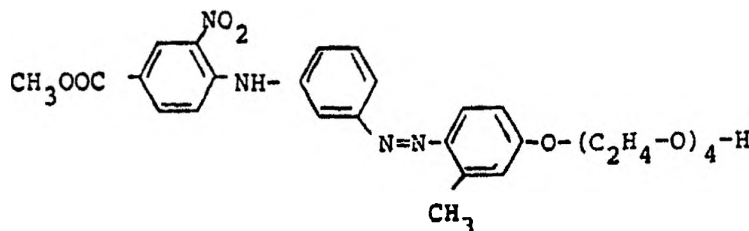
28,7 g de 2-nitro-4-metoxicarbonil-3'-aminodifenil-
 amina se diazotan en 1000 cc de agua y 70 cc de ácido clorhí-
 drico al 30 % con 80 cc de solución al 10 % de nitrito sódico
 5 a 20°C. Se sigue agitando durante 1 hora y el exceso de nitri-
 to se destruye con ácido amidosulfónico. Después de clarificar
 se agrega la solución de sal diazónica a una mezcla de 10,8 g
 de m-cresol, 400 cc de cellosolve, 360 cc de solución al 20 %
 de sosa y 360 cc de agua y se copula a 20°C. El colorante pre-
 10 cipitado de fórmula



se separa por succión y se lava con 1 litro de agua. Después
 de secar a 50°C se obtienen 37 g de producto,

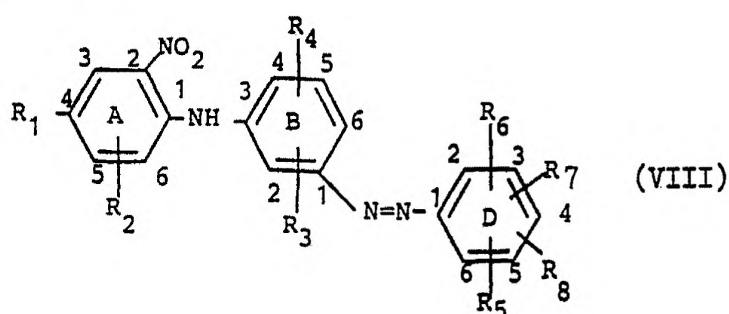
Ejemplo 39

15 40,6 g de 3'-(2-metil-4-hidroxibenzolazo)-2-nitro-4-
 metoxi-carbonildifenilamina se calientan en 500 de acetona y
 200 cc de agua con 81,6 g de éster de ácido tetraetilenglicol-
 mono-metansulfónico a 60°C. Bajo agitación se mantiene el pH
 entre 10 y 11 goteando 52 cc de lejía sódica 4-n. Terminada la
 20 alquilación se separa la mayor parte de la acetona por destila-
 ción y el colorante precipitado, de fórmula



se separa por succión y se lava con 200 cc de agua. Mediante secado en vacío a 70°C se obtienen 51 g de colorante que tiñe el poliéster con buenas solideces.

En forma correspondiente se obtienen los colorantes mencionados en la tabla a continuación, de fórmula



Los números de índice antepuestos en las columnas de la tabla corresponden a esta. Los sustituyentes R_1 hasta R_8 tienen el mismo significado como en la fórmula (II).

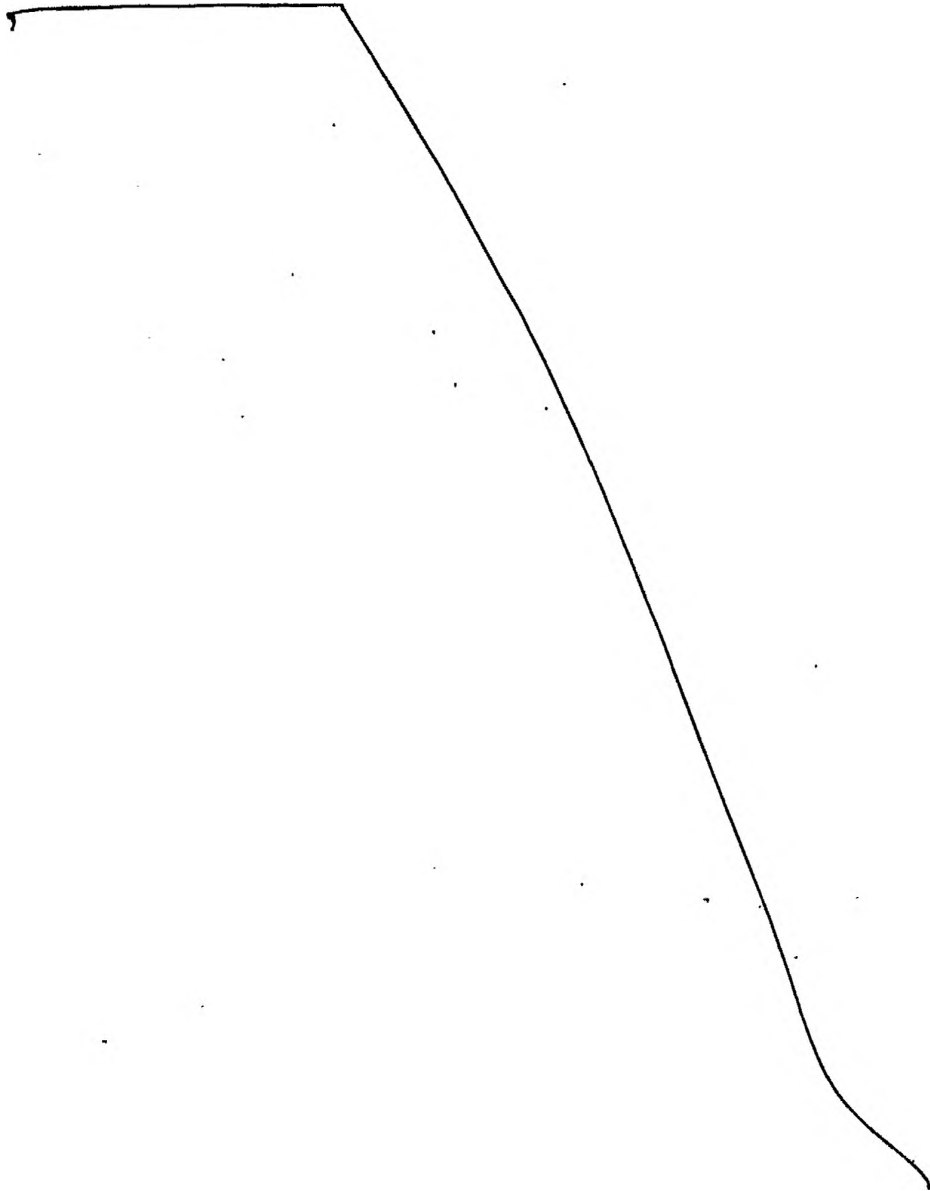
10 Tabla 2

Ejemplo nº	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	Tonalidad de color sobre poliéster
40	H	5-Cl	H	H	H	H	4-OH	3-COO-(C ₂ H ₄) ₂ C ₄ H ₉	Amarillo
41	H	5-Cl	H	6-CH ₃	H	H	2-OH	5-COO-(C ₂ H ₄ -O)- ₂ C ₂ H ₅	"
42	CO-C ₆ H ₅	H	6-O-CH ₃	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₄ H	H	"
43	CO-N ₆ H ₅	H	6-O-CH ₃	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₆ CH ₃	H	"
44	COOC ₆ H ₁₃	H	H	H	H	2-CH ₃	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₃ H	H	"
45	COO-(C ₂ H ₄ -O) ₄ CH ₃	H	H	H	H	5-H	2-CH ₃	H	"
46	COOH	H	H	H	H	3-CH ₃	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₄ CH ₃	H	"
47	COOH	H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₄ H	H	"
48	COOC ₆ H ₅	H	H	H	H	5-CH ₃	2-O-C ₂ H ₄ -O) ₆ CH ₃	H	"
49	COOC ₆ H ₅	H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₄ -O) ₄ H	H	"
50	COOCH ₃	H	H	H	H	H	4-O-(C ₂ H ₅ -O) ₅ CH ₃	H	"
51	NO ₂	H	H	H	H	H	4-CH ₃	3-COO-(C ₂ H ₄ -O) ₂ C ₄ H ₉	"

15

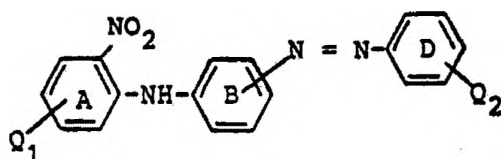
20

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.

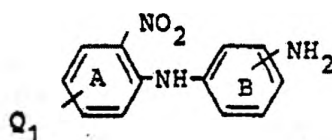


Reivindicaciones

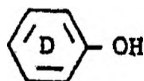
1. Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos libres de grupos ácido sulfónico de fórmula



- 5 donde Q_1 y Q_2 , independientes entre sí, significan hidrógeno o el grupo $V-(A-O)_nZ$, pero sin embargo no significan simultáneamente hidrógeno, A significa un grupo alquileo, V significa un enlace directo o un miembro puente, Z significa hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo o acilo y n es un número entero de 2 a 10, los anillos A, B y D pueden contener posteriores
- 10 sustituyentes no iónicos usuales en la química de los colorantes azoicos y el grupo azoico se encuentra en la posición m ó p, caracterizado porque aminas de fórmula



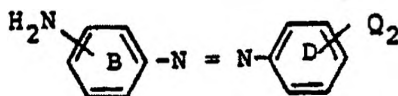
- 15 donde Q_1 , A y B tienen el significado arriba indicado y el grupo amino se encuentra en el anillo en la posición p ó m con respecto al grupo amino secundario se diazotan y se copula con compuestos de fórmula



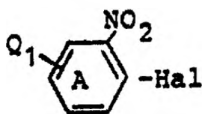
- 20 donde D tiene el significado arriba indicado y, a continuación,

si se desea, el grupo OH fenólico y/o un grupo carboxilo en caso dado existente en el núcleo D se transforma en forma en si conocida en el resto Q_2 del significado mas arriba indicado.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se condensan colorantes aminoazoicos de fórmula



10 donde B, D y Q_2 tienen el significado indicado en la reivindicación 1 y el grupo amino en el anillo B se encuentre en la posición m ó o con respecto al grupo azoico, con o-nitrohalógenobencenos de fórmula



15 donde A y Q_1 tienen el significado arriba indicado y Hal está por bromo o, especialmente, cloro.

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

20 Esta memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

8 JUL. 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
J. M. GÓMEZ ACEBO / PUMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz