

17 MAR. 1978

| | | | | |
|----|----|-----------------------|----|-----|
| ES | 11 | 460559 | 10 | A 1 |
| | 21 | | | |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | | |
| | | 8 JUL. 1977 | | |



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|---------------|----|--------------------|----|------------------------------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| 31 | NUMERO | | | | |
| | P 26 30 990.0 | | 9 de julio de 1976 | | República Federal Alemana |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | C09B / D06P | | |

| | |
|----|--|
| 54 | TITULO DE LA INVENCION |
| | PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES NITROAZOICOS LIBRES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO |

| | |
|----|--------------------------|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | BAYER AKTIENGESELLSCHAFT |

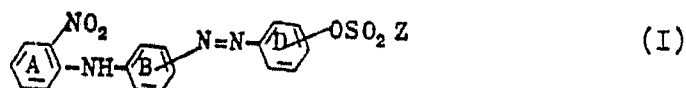
| | |
|--|---------------------------|
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| | Leverkusen-Bayerwerk |

| | |
|----|---------------|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|---------------|
| 74 | REPRESENTANTE |
| | Gomez-Acebo |

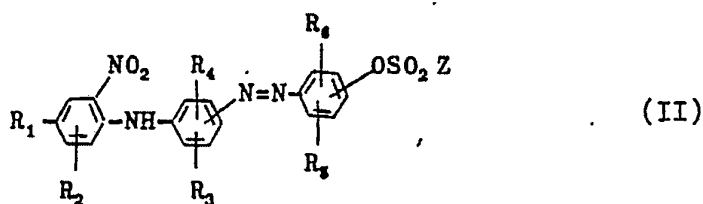
El objeto de la invención son colorantes nitrosoazoicos libres de grupos ácido sulfónico, de fórmula



donde Z significa un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, los anillos A, B y D pueden contener ulteriores sustituyentes no ionógenos, usuales en la química de los colorantes azoico, el grupo azoico se encuentre en la posición meta ó para con respecto al grupo amino de la difenilamina y el resto -OSO₂Z se encuentra en la posición orto o para con respecto al grupo azoico, así como su obtención y empleo para teñir materiales fibrosos hidrófobos.

Restos Z adecuados con los restos alquilo, aralquilo, cicloalquilo y, especialmente, arilo.

Colorantes preferentes corresponden a la fórmula



donde R₁ significa H, NO₂, CN, CF₃, halógeno, alquilo, SO₂X₁, SO₂NX₂X₃, SO₂OX₁, CONX₂X₃, SCN, OX₁, SX₁ ó NX₂X₃, R₂ significa H, NO₂, halógeno, alquilo, OX₁ ó arilo, R₃ y R₄, independientes entre si, significan H, halógeno, alquilo, SO₂X₁, SO₂NX₂X₃, SO₂OX₁, COX₁, CONX₂X₃, OH, OX₁ ó arilo, R₅ significa H, halógeno, alquilo, OX₁ ó arilo, R₆ significa H ó alquilo, donde X₁ significa alquilo, arilo o aralquilo y X₂ y X₃, independientes entre si, significan H, alquilo, cicloalquilo, ari-

lo, aralquilo, el resto de un heterociclo o junto con el átomo de nitrógeno un heterociclo saturado de 5 hasta 7 miembros.

El grupo azoico se encuentre en los colorantes de la presente invención en la posición meta o para con respecto al grupo amino de la difenilamina, el resto $\text{-OSO}_2\text{Z}$ se encuentra en la posición orto o para con respecto al grupo azoico y Z tiene el significado arriba indicado.

Los restos alquilo, aralquilo, cicloalquilo y arilo anteriormente mencionados, así como los restos heterocíclicos pueden contener ulteriores sustituyentes no ionógenos.

Dentro del margen de esta invención el alquilo adecuado es aquél con 1 - 4 átomos de carbono, que en caso dado puede estar sustituido una vez por ciano, halógeno, tal como cloro, bromo o fluor, hidroxilo ó $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alcoxi}$, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc.butilo, cianetilo o 2-cloroetilo.

Arilo adecuado es especialmente fenilo, en caso dado una a tres veces sustituido por halógeno, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$ y $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alcoxi}$.

Alcoxi adecuado es especialmente $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alcoxi}$.

Halógeno adecuado es cloro, bromo, fluor, preferentemente sin embargo cloro.

Aralquilo adecuado es, por ejemplo, bencilo o fenetilo.

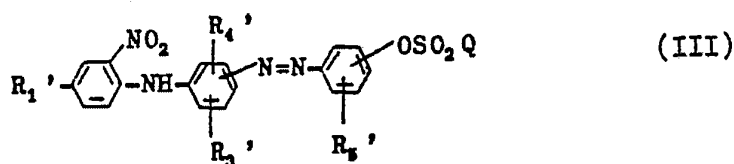
Cicloalquilo adecuado es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Un resto heterocíclico adecuado es, por ejemplo, el resto 3-sulfolanilo ó el resto 2-piridilo.

Restos adecuados de los heterociclos, que forman X_2 más X_3 bajo la influencia del átomo de nitrógeno, son piperidi-

nilo, pirrolidinilo y morfolino.

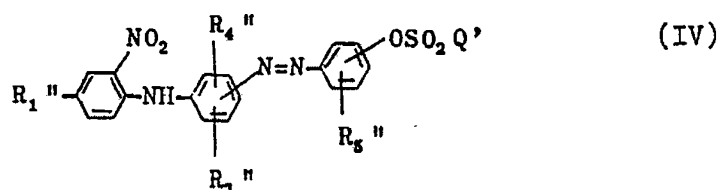
Colorantes especialmente preferentes son aquellos de fórmula



5 donde Q significa C₁-C₈-alquilo, aralquilo o arilo, R₁' significa H, NO₂, CN, CF₃, SO₂X₁', SO₂NX₂'X₃', SO₂OX₁', COX₁', ó CONX₁'X₂', R₃' significa H, halógeno, C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi ó SO₂NX₁'X₂', R₄' significa halógeno, H, C₁-C₄-alquilo o C₁-C₄-alcoxi y R₅' significa H, halógeno, C₁-C₄-alquilo o fe-
 10 nilo, donde X₁' significa C₁-C₄-alquilo, fenilo, bencilo o fenetilo y X₂' y X₃', independientes entre si, significan C₁-C₄-alquilo, fenilo, bencilo o fenetilo.

El grupo azoico está en los mencionados colorantes en la posición meta o para con respecto al grupo amino de la
 15 difenilamina, el grupo -OSO₂Q en la posición orto o para con respecto al grupo azoico. Los mencionados restos alquilo pueden estar en caso dado ulteriormente sustituidos por cloro, metilo, etilo, metoxi o etoxi.

Especial preferencia tienen los colorantes de fórmula



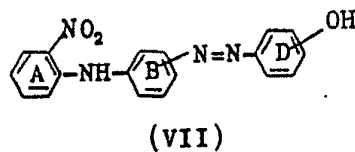
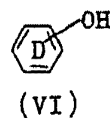
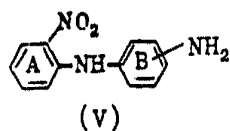
20

donde Q' significa fenilo, o-, m-, p-tolilo ó o-, m-, p-cloro-fenilo, R₁'' significa H, NO₂, CF₃, SO₂X₁', SO₂NX₂'X₃' ó SO₂OX₁'

R_3'' y R_4'' , independientes entre si, significan H, halógeno, metilo, etilo, metoxi y etoxi, R_5'' significa H, cloro, C_1-C_4 -alquilo o fenilo, donde X_1' , X_2' y X_3' tienen los significados arriba mencionados; el grupo azoico se encuentra en la posición meta o para con respecto al grupo amino de la difenilamina y el grupo $-OSO_2Q'$ se encuentra en la posición orto o para con respecto al grupo azoico.

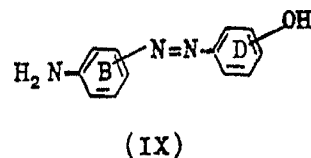
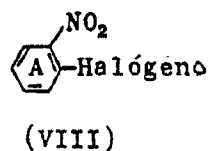
Los colorantes se pueden obtener en forma en si conocida según distintos procedimientos.

Un procedimiento consiste en diazotar una amina de fórmula (V) y copular con un fenol de fórmula (VI) y esterificar el grupo fenólico del compuesto azoico (VII) así obtenido



con un sulfohaluro de alquilo, aralquilo, cicloalquilo o arilo.

Otro procedimiento se caracteriza porque un o-nitro-halógenobenceno de fórmula (VIII) se condensa con un colorante aminosazoico de fórmula (IX)



y el grupo fenólico en el producto de condensación (VII) se esterifica con un sulfohaluro de alquilo, aralquilo, cicloalqui-

Lo oportuno.

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

- 2-nitro-4'-aminodifenilamina,
- 5 2-nitro-3'-metoxi-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-2'-metil-4'-aminodifenilamina,
- 2,4-dinitro-2',5'-dimetoxi-4'-aminodifenilamina,
- 2,4-dinitro-4'-aminodifenilamina, 2-nitro-4-dimetilaminosulfonil-4'-aminodifenilamina,
- 10 2-nitro-4-dimetilaminosulfonil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-dibutilaminosulfonil-3'-metoxi-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-metiletilaminosulfonil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-difenilaminosulfonil-2'-etil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-bencilmetilaminosulfonil-4'-aminodifenilamina,
- 15 2-nitro-4-(N-2-fenetil-N-metil)-sulfamoil-3'-metil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-etilsulfonil-4'-aminodifenilamina,
- 2,6-dinitro-4-bencilsulfonil-2',5'-dicloro-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-ciano-3'-metil-sulfonil-4'-aminodifenilamina,
- 20 2-nitro-4-dietilamino-carbonil-2',5'-dicloro-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-difenilaminocarbonil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-morfolinil-(1)-carbonil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-pirrolidinil-(1)-carbonil-3'-metoxi-4'-amino-difenil-
- 25 amina, 2-nitro-4-metoxicarbonil-3'-cloro-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-carboxi-3'-dimetilamino-sulfonil-4'-aminodifenilamina
- 2-nitro-4-ciano-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-butoxicarbonil-3'-etil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-sulfo-4'-aminodifenilamina,
- 30 2-nitro-4-butoxicarbonil-3'-etil-4'-aminodifenilamina,

- 2-nitro-4-di-(2-cianetil)-amino-sulfonil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-morfolinil-(1)-sulfonil-3'-metoxi-4'-aminodifenilamina,
- 5 2,6-dinitro-3'-N-bencil-N-metilsulfamoil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-metil-(4-clorofenil)-amino-sulfonil-3'-metil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-N-ciclohexil-N-metilsulfamoil-4'-aminodifenilamina,
- 2,4-dinitro-2'-metoxi-4'-amino-5'-metildifenilamina,
- 10 2,4,6-trinitro-2'-cloro-4'-amino-5'-metoxi-difenilamina,
- 2-nitro-4-ciano-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-trifluormetil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-dimetilaminocarbonil-3'-metoxi-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-bencilcarbonil-3'-metil-4'-aminodifenilamina,
- 15 2-nitro-4-fenoxisulfonil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-butoxisulfonil-2',5'-dicloro-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-benciloxisulfonil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-rodano-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-metoxi-4'-aminodifenilamina,
- 20 2-nitro-4-fenoxi-3'-metil-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-butylmercapto-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-dietilamino-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-4-metil-3'-metoxi-4'-aminodifenilamina,
- 2-nitro-3'-aminodifenilamina,
- 25 2-nitro-3'-amino-4'-metil-difenilamina,
- 2-nitro-3'-amino-4'-metoxi-difenilamina,
- 2,4-dinitro-amino-difenilamina,
- 2,4-dinitro-3'-amino-4'-metil-difenilamina,
- 2-nitro-4-ciano-3'-amino-difenilamina,
- 30 2-nitro-4-trifluormetil-3'-aminodifenilamina,

2-nitro-4-trifluormetil-3'-amino-4'-metoxidifenilamina,
 2-nitro-4-fenilaminosulfonil-3'-amino-difenilamina,
 2-nitro-4-metilsulfonil-3'-amino-4'-cloro-difenilamina,
 2-nitro-4-fenoxisulfonil-3'-amino-difenilamina,
 5 2-nitro-4-etoxisulfonil-3'-amino-4'-metil-difenilamina,
 2-nitro-4-metil-etilaminocarbonil-3'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-fenoxicarbonil-3'-aminodifenilamina,
 2-nitro-4-butoxi-3'-aminodifenilamina.

Como componentes de copulación fenólicos (VI) ade-
 10 cuados sean mencionados, como ejemplo:
 fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 1-hidroxi-4-etilbenceno,
 1-hidroxi-4-terc.butil-benceno, 1-hidroxi-2-etil-benceno,
 1-hidroxi-2-isopropil-benceno, 1-hidroxi-2-sec.butil-benceno,
 3-hidroxi-1,2-dimetil-benceno, p-clorofenol, 2-hidroxi-1,4-
 15 dimetil-benceno, 4-hidroxi-1,2-dimetil-benceno, 2-hidroxi-1,3-
 dietil-benceno, 1-hidroxi-2-metoxi-benceno, 1-hidroxi-3-meto-
 xi-benceno, m-clorofenol, 4-hidroxi-difenilo, 3-cloro-2-hidro-
 xi-trifenilo, 1-hidroxi-3-etoxi-benceno, 1-hidroxi-4-butoxi-
 benceno, 1-hidroxi-3-butoxi-benceno, 2-hidroxi-difenilo, o-
 20 clorofenol, 6-cloro-metilfenol.

Como agentes de acilación introductores de los restos
 -SO₂-alquilo adecuados sean mencionados, por ejemplo:
 cloruro del ácido metan-sulfónico, cloruro del ácido etan-sul-
 fónico, cloruro del ácido butansulfónico, cloruro del ácido
 25 octan-sulfónico, cloruro del ácido clorometan-sulfónico, clo-
 ruro del ácido clorobutan-sulfónico, cloruro del ácido dimetil-
 amino-sulfónico, respectivamente los correspondientes bromuros
 del ácido alquilsulfónico.

Como agentes de acilación introductores de los restos
 30 -SO₂-arilo, adecuados, sean mencionados por ejemplo:

cloruro del ácido bencenosulfónico, cloruro del ácido o-, m-, p-clorobenceno-sulfónico, cloruro del ácido 3,4-dicloro-benceno-sulfónico, cloruro del ácido 2,5-dicloro-benceno-sulfónico, cloruro del ácido o-, m-, p-tolueno-sulfónico, cloruro del ácido o-, m-, p-nitro-benceno-sulfónico, cloruro del ácido 4-cloro-3-nitro-benceno-sulfónico, cloruro del ácido 2-cloro-5-nitro-benceno-sulfónico, cloruro del ácido 4-cloro-2-tolueno-sulfónico, cloruro del ácido 2-cloro-4-tolueno-sulfónico, cloruro del ácido 1,3-dimetil-4-benceno-sulfónico, cloruro del ácido 1- o bien 2-naftalinsulfónico, cloruro del ácido o-, m-, p-metoxi-benceno-sulfónico, cloruro del ácido o-, m-, p-etoxi-benceno-sulfónico ó bien los correspondientes bromuros del ácido arilsulfónico.

Como agentes de acilación introductores de los restos -SO₂-aralquilo adecuados sean mencionados por ejemplo, el cloruro del ácido bencilsulfónico o el cloruro del ácido fenetilsulfónico.

Agentes de acilación introductores de los restos -SO₂-cicloalquilo adecuados son, por ejemplo, el cloruro del ácido ciclohexilsulfónico ó el cloruro del ácido 3-cloro-ciclohexilsulfónico.

La condensación de los o-nitrohalógenobencenos (VII) con los colorantes aminoazoicos (IX) a los colorantes de fórmula (VII) se efectua en forma en si conocida, por ejemplo, en medio acuoso bajo adición de disolventes orgánicos, tales como alcoholes o glicoles en presencia de aceptores de ácido, tales como carbonatos alcalinos, bicarbonatos alcalinos, carbonato de calcio u óxido de magnesio. La condensación se puede realizar también anhidro, por ejemplo, en glicol o glicolmonometiléter en presencia de acetato de sodio o de los aceptores

de ácido arriba mencionados. Para la condensación se emplean temperaturas entre 50 y 200°C, preferentemente entre 80 y 150°C.

La diazotación de los componentes diazoicos (V) se efectúa en forma en si conocida, por ejemplo, en solución acuosa ácida o suspensiones con soluciones de nitrito sódico, pudiéndose encontrar las temperaturas de diazotación entre 0 y 20°C, preferentemente; sin embargo, entre 10 y 15°C. Se puede realizar, por ejemplo, también en disolventes orgánicos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, tricloroetileno, dimetilformamida o sulfóxido dimetílico.

La copulación de las aminas diazotadas (V) con los fenoles de fórmula (VI) a los colorantes azoicos (VII) se efectúa asimismo en la forma usual en medio acuoso-alcalino u orgánico. Los colorantes azoicos de fórmula (VII) se pueden aislar por filtración, en caso dado después de agregar sal común.

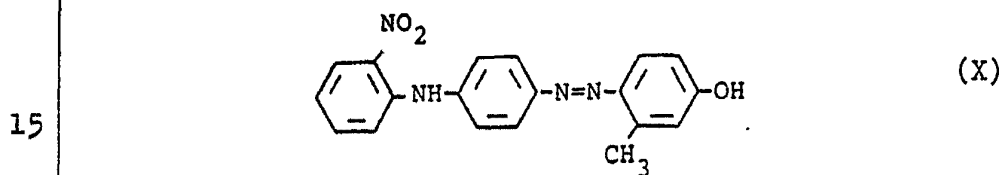
La esterificación del grupo hidroxilo fenólico con haluros de ácido sulfónico se efectúa en forma en si conocida, por ejemplo, en medio acuoso-orgánico mediante adición del haluro de ácido sulfónico a la solución o suspensión del colorante en medio alcalino a temperaturas entre 20 y 100°C, preferentemente entre 40 y 70°C.

Los colorantes de la presente invención tienen fuerte intensidad de color y son adecuados para teñir los materiales fibrosos sintéticos, especialmente las poliamidas, tales como por ejemplo, policaprolactama, polihexametilendiaminadipato ó ácido poliaminoundecánico, muy especialmente, sin embargo, de poliésteres, tales como polietilentereftalato y poli-1,4-ciclohexandimetilentereftalato, a partir de flotas acuosas ó disol-

ventes orgánicos. Las clases de fibras mencionadas se tiñen exhaustivamente en tonalidades amarillas hasta rojo-naranja y con buenas solideces de uso, por ejemplo, solidez a la luz y al mojado.

5 Ejemplo 1

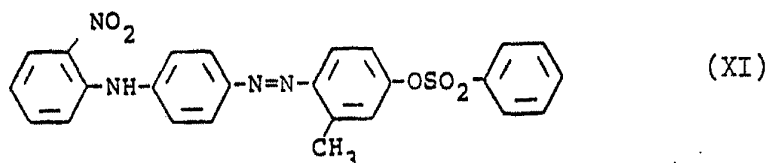
229 g de 2-nitro-4'-amino-difenilamina se suspenden en 1,2 litros de agua y 200 cc de ácido clorhídrico concentrado y a 5 - 10°C se mezcla con 700 cc de una solución al 10 % de nitrito sódico. Se agita durante 1,5 horas a 5 - 10°C y a 10 continuación se destruye con ácido amidosulfónico el exceso de nitrito. A 0 - 5°C y un pH de 10 se vierte esta solución de sal diazónica a 110 g de m-cresol, disueltos en 400 cc de agua y mediante adición de lejía sódica se mantiene el pH a 10 hasta terminar la copulación. El colorante obtenido, de fórmula



se separa por filtración, se lava con agua y se seca a 80°C.

Ejemplo 2

10 g del colorante (X) se disuelven en 100 cc de glicolmonometiléter. A 50°C y un pH de 10 se gotean 8 g de sulfocloruro bencénico manteniéndose el pH en 10. Se sigue agitando durante 10 minutos a 50°C, a continuación se deja enfriar y el precipitado obtenido se separa por succión. El producto de fórmula



se lava con isopropanol y se seca a 80°C.

Ejemplos de teñido

1. 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 4 y finamente dispersado según procedimientos usuales se introduce y agita en 2000 partes de agua. Con ácido acético se ajusta a un pH de 5 a 6 y se mezcla con 4 partes de sulfato amónico y 2 partes de un agente de dispersión usual en el mercado a base de un condensado de ácido naftalinsulfónico-formaldehído. En la flota de teñido así obtenida se introducen 100 partes de un tejido de poliéster a base de tereftalato de polietilenglicol y se tiñe durante 1 1/2 horas a 120 - 130°C. Después de enjuagar a continuación, tratar ulteriormente en forma reductiva con una solución alcalina al 0,2 % de ditionito sódico durante 15 minutos a 60°C, enjuagar y secar, se obtiene un teñido amarillo tirando a rojo con buenas propiedades de solidez, especialmente buena solidez a la luz y al sublimado.
2. 100 partes de un tejido de fibras de tereftalato de polietileno se introducen a temperatura ambiente en un baño de teñido que se ha preparado de 1 parte del colorante monoazoico del ejemplo 2 y 1000 partes de tetracloroetileno. El baño se calienta, bajo viva circulación de la flota, en el transcurso de 20 minutos a 110° y se mantiene durante 45 minutos a esta temperatura. Después se separa la flota y el tejido se enjuaga con tetracloroetileno fresco a 40°C. Después de separar la flota de enjuague se libera el material teñido mediante centrifugación y secado en corriente de aire del disolvente adherido. Se obtiene un teñido amarillo tirando a rojo, fuerte, de buenas solideces generales.

3. 0,1 g del colorante bien dispersado, según el ejemplo 2, se introducen a 40°C en 1 litro de agua que, además, contiene 0,2 g de sodio ácido dinaftilmetansulfónico así como 0,3 g de cresotinato de metilo. En este baño se introducen 10 g
5 de un tejido de tereftalato de polietileno, la temperatura del baño de teñido se eleva en el transcurso de unos 20 minutos a 100°C y se tiñe a esta temperatura durante 60 - 90 minutos. Se obtiene un teñido amarillo tirando a rojo, fuerte, con buena solidez al sublimado y solidez a la luz.

10 Colorantes similares, que presentan propiedades parecidas a los obtenidos según los ejemplos 1 y 2, se obtienen si los siguientes componentes difenilamindiazoicos se diazotan y se copulan con el siguiente componente de copulación y a continuación el grupo hidroxilo fenólico se acila con los agentes
15 de acilación mencionados.

Los colorantes tiñen los materiales fibrosos sintéticos, tales como poliésteres y poliamidas en tonalidades amarillas tirando a rojo con buenas solidez, por ejemplo, buena solidez a la luz y solidez al mojado.

| Ejemplo | Componente diazoico de la serie 2-nitro-4'-aminodifenilamina | Componente de copulación | Agente de acilación |
|---------|--|--------------------------|---|
| 3 | 3'-metoxi | m-cresol | Cloruro de ácido p-cloro-benceno-sulfónico |
| 4 | 2'-metilo | p-cresol | cloruro de ácido o-tolueno-sulfónico |
| 5 | 4-nitro-2',5'-dime- toxi | 2,6-dietilfenol | cloruro de ácido metan-sulfónico |
| 6 | 4-nitro | o-cresol | cloruro de ácido fenetilsulfónico |
| 7 | 4-dimetilaminosul- fonilo | p-terc.butil- fenol | cloruro de ácido ciclohexilsulfó- nico |
| 8 | 4-dibutilaminosul- fonil-3'-etoxi | fenol | cloruro de ácido 2-cloro-4-tolue- no-sulfónico |
| 9 | 4-nitro-5-cloro | p-clorofenol | cloruro de ácido 1-naftalinsulfó- nico |
| 10 | 4-difenilaminosul- fonil-2'-etilo | o-sec.butil- fenol | cloruro de ácido benceno-sulfónico |
| 11 | 4-bencilmetilamino- sulfonilo | o-cresol | bromuro de ácido p-tolueno-sulfó- nico |
| 12 | 4-(N-2-fenetil-N-me- til)-aminosulfonil- 3'-metilo | m-etoxifenol | cloruro de ácido butan-sulfónico |
| 13 | 4-etilsulfonilo | p-cresol | cloruro de ácido 2,5-dicloro-ben- ceno-sulfónico |
| 14 | 4-bencilsulfonilo | m-cresol | cloruro de ácido benceno-sulfóni- co |
| 15 | 4-ciano-2'-metil- sulfonilo | fenol | cloruro de ácido p-nitro-benceno- sulfónico |
| 16 | 4-difenilamino- carbonilo | fenol | cloruro de ácido o-cloro-benceno- sulfónico |

| Ejemplo | Componente diazoico de la serie 2-nitro-4'-aminodifenilamina | Componente de copulación | Agente de acilación |
|---------|--|--------------------------|--|
| 17 | 4-dietilaminocarbonil-2'-5'-dicloro | p-etilfenol | cloruro de ácido cloro-butan-sulfónico |
| 18 | 4-N-morfolinil-(1)-carbonilo | o-clorofenol | cloruro de ácido dimetilamino-sulfónico |
| 19 | 4-N-pirrolidinil-(1)-carbonil-3'-metoxi | o-fenilfenol | cloruro de ácido octan-sulfónico |
| 20 | 4-metoxicarbonil-3'-cloro | fenol | cloruro de ácido bencilsulfónico |
| 21 | 4-etoxi-3'-dimetilaminosulfonilo | m-cresol | cloruro de ácido m-cloro-benceno-sulfónico |
| 22 | 4-butoxicarbonil-3'-etilo | o-isopropilfenol | cloruro de ácido o-toluenosulfónico |
| 23 | 4-di-(2-cianetil)-aminosulfonilo | fenol | cloruro de ácido benceno-sulfónico |
| 24 | 4-N-morfolinil-(1)-sulfonil-3'-metoxi | m-cresol | cloruro de ácido metan-sulfónico |
| 25 | 6-nitro-3'-bencilmetilamino-sulfonilo | fenol | cloruro de ácido m-tolueno-sulfónico |
| 26 | 4-p-clorofenilmetilaminosulfonil-3'-metilo | o-etilfenol | cloruro de ácido m-nitro-benceno-sulfónico |
| 27 | 4-N-ciclohexil-N-metilaminosulfonilo | o-cresol | cloruro de ácido 3,4-dicloro-benceno-sulfónico |
| 28 | 4-nitro-2'-metoxi-5'-metilo | m-cresol | cloruro de ácido p-tolueno-sulfónico |
| 29 | 4,6-dinitro-2'-cloro-5'-metoxi | p-cresol | cloruro de ácido p-cloro-benceno-sulfónico |
| 30 | 4-dimetilaminosulfonilo | p-fenilfenol | cloruro de ácido benceno-sulfónico |

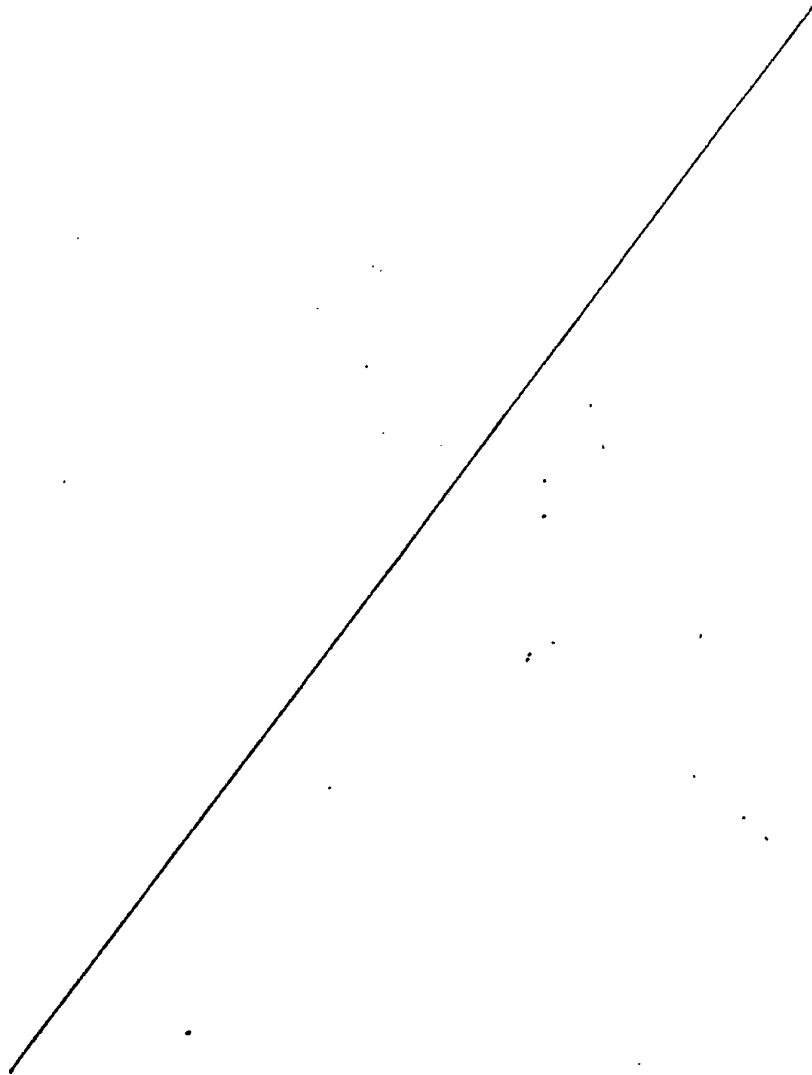
| Ejemplo | Componente diazoico de la serie 2-nitro-4'-aminodifenilamina | Componente de copulación | Agente de acilación |
|---------|--|----------------------------|--|
| 31 | 4-bencilmetilamino-sulfonilo | fenol | cloruro de ácido butan-sulfónico |
| 32 | 4-difenilaminosulfonilo | p-terc.butilfenilo | cloruro de ácido o-tolueno-sulfónico |
| 33 | 4-N-butil-N-etilaminosulfonilo | m-etilenfenol | cloruro de ácido metan-sulfónico |
| 34 | 4-nitro | p-fenilfenol | cloruro de ácido 4-cloro-3-nitro-benceno-sulfónico |
| 35 | 4-(N-2-fenetil-N-etil)aminosulfonilo | fenol | cloruro de ácido p-tolueno-sulfónico |
| 36 | 4-(N-3'-sulfolanil)-sulfamoilo | p-cresol | cloruro de ácido clorobutan-sulfónico |
| 37 | 4-fenoxisulfonilo | fenol | cloruro de ácido bencenosulfónico |
| 38 | 4-etoxisulfonilo | m-cresol | cloruro de ácido metansulfónico |
| 39 | 4-fenoxisulfonilo | m-cresol | cloruro de ácido p-tolueno-sulfónico |
| 40 | 4-benciloxisulfonilo | fenol | bromuro de ácido bencenosulfónico |
| 41 | 4-fenoxicarbonilo | fenol | cloruro de ácido m-cloro-benceno-sulfónico |
| 42 | 4-ciano | m-clorofenol | cloruro de ácido bencenosulfónico |
| 43 | 4-trifluormetilo | 4-hidroxi-difenilo | cloruro de ácido p-tolueno-sulfónico |
| 44 | 4-dimetilaminodarbonil-3'-metoxi | 3-cloro-2-hidroxi-difenilo | cloruro de ácido metan-sulfónico |
| 45 | 4-bencilcarbonil-3'-metilo | fenol | cloruro de ácido o-cloro-benceno-sulfónico |

| Ejemplo | Componente diazoico de la serie 2-nitro-4'-aminodifenilamina | Componente de copulación | Agente de acilación |
|---------|--|--------------------------|--|
| 46 | 4-rodano | o-cresol | cloruro de ácido m-tolueno-sulfónico |
| 47 | 4-metoxi | o-clorofenol | cloruro de ácido benceno-sulfónico |
| 48 | 4-fenoxi-3'-metilo | l-hidroxi-4-etilbenceno | cloruro de ácido butansulfónico |
| 49 | 4-butilmercapto | p-cresol | cloruro de ácido o-tolueno-sulfónico |
| 50 | 4-(p-toluenomercapto) | 4-hidroxi-difenilo | cloruro de ácido 2,5-dicloro-benceno-sulfónico |
| 51 | 4-dietilamino | m-cresol | cloruro de ácido octan-sulfónico |
| 52 | 4-metil-3'-metoxi | fenol | cloruro de ácido bencenosulfónico |

| Ejemplo | Componente diazoico de la serie 2-nitro-3'-aminodifenilamina | Componente de copulación | Agente de acilación |
|---------|--|-------------------------------|---|
| 53 | | p-cresol | cloruro de ácido p-tolueno-sulfónico |
| 54 | -4'-metilo | o-clorofenol | cloruro de ácido metan-sulfónico |
| 55 | -4'-metoxi | 4-hidroxi-difenilo | cloruro de ácido bencenosulfónico |
| 56 | 4-nitro | m-cresol | cloruro de ácido o-tolueno-sulfónico |
| 57 | 4-nitro-4'-metilo | p-clorofenol | cloruro de ácido o-nitro-bencenosulfónico |
| 58 | 4-ciano | fenol | cloruro de ácido bencenosulfónico |
| 59 | 4-trifluormetilo | o-cresol | cloruro de ácido p-cloro-bencenosulfónico |
| 60 | 4-trifluormetil-4'-metoxi | 1-hidroxi-4-etil-benceno | cloruro de ácido butan-sulfónico |
| 61 | 4-fenilaminosulfonilo | p-cresol | cloruro de ácido o-tolueno-sulfónico |
| 62 | 4-metilsulfonilo-4'-cloro | m-clorofenol | cloruro de ácido m-cloro-bencenosulfónico |
| 63 | 4-fenoxisulfonilo | fenol | cloruro de ácido bencenosulfónico |
| 64 | 4-etoxisulfonil-4'-metilo | 4-hidroxi-1,2-dimetil-benceno | cloruro de ácido metan-sulfónico |
| 65 | 4-metiletilamino-carbonilo | o-cresol | cloruro de ácido m-nitro-bencenosulfónico |
| 66 | 4-fenoxicarbonilo | p-cresol | cloruro de ácido p-tolueno-sulfónico |
| 67 | 4-butoxi | 3-hidroxi-1,2-dimetil-benceno | cloruro de ácido bencenosulfónico |

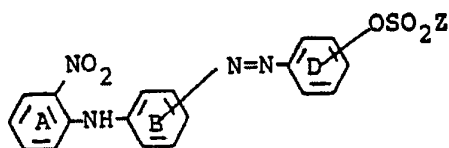
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

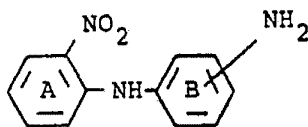


Reivindicaciones

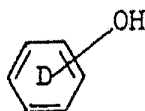
1. Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos, libres de grupos ácido sulfónico, de fórmula



5 donde Z significa un resto hidrocarburo, en caso dado sustituido, los anillos A, B y D pueden contener ulteriores sustituyentes no ionógenos, usuales en la química de los colorantes azoicos, el grupo azoico se encuentre en la posición meta o para con respecto al grupo amino de la difenilamina y el resto -OSO₂Z se encuentra en la posición orto o para con respecto
10 al grupo azoico, caracterizado porque una amina de fórmula



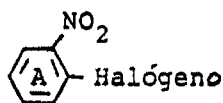
se diazota, se copula con un fenol de fórmula



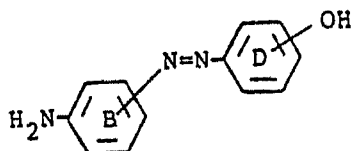
15 y el grupo fenólico del compuesto azoico así obtenido se esterifica con un haluro de alquilo, de aralquilo, de cicloalquilo o de arilo.

2. Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos según la reivindicación 1, caracterizado porque un

o-nitrohalogenobenceno de fórmula



se condensa con un colorante aminoazoico de fórmula



5 y el grupo fenólico en el producto de condensación se esterifica con un sulfohaluro de alquilo, de aralquilo, de cicloalquilo o de arilo.

3. Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos, libres de grupos ácido sulfónico, tal y como queda
10 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 ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado J. Suarez