



ESPAÑA

(19) ES

(11)

NUMERO

473.060

(13) A I

(21)

(22)

FECHA DE PRESENTACION

4.9.78

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	10800/77	5.9.77	SUIZA
	14241/77	22.11.77	SUIZA
	4025/78	14.4.78	SUIZA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B; D06P	

(64) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS.

(71) SOLICITANTE (S)
SANDOZ AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
CH-4002 BASLE - SUIZA

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Klaus Körte, de nacionalidad alemana.

(73) TITULAR (ES)
El mismo solicitante.

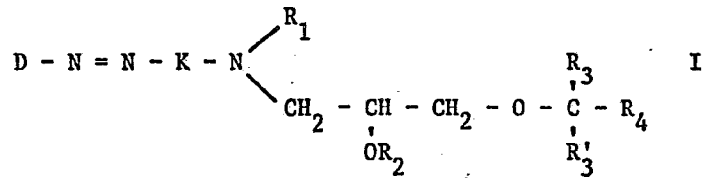
(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

Caso 150-4105.

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS
ORGANICOS

El presente invento tiene por objeto compuestos azoicos, su producción y su utilización como colorantes de dispersión.

5 El presente invento se refiere en particular a colorantes azoicos de dispersión de fórmula I,



en la que D significa un radical de componente diazoico,

10 K significa el radical de un componente de copulación de la serie del 1,4-fenileno o del 1,4-naftileno,

15 R_1 significa hidrógeno; alquilo; o alquenilo; y cuando el símbolo K representa un radical de componente de copulación de la serie del 1,4-fenileno, el símbolo R_1 puede significar asimismo un grupo alquenilo mono-substituido por halógeno; o un grupo alquilo substituido por un substituyente seleccionado entre halógeno, hidroxí, alcoxi, aciloxi, fenilo, fenoxi, ciano, alqueniloxi, alquiniloxi y alcoxialquiniloxi y, eventualmente, está substituido ulteriormente por un grupo hidroxí,

20 R_2 significa hidrógeno, acilo, alquilo o un grupo alquilo mono-substituido por halógeno o por alcoxi, fenilo, fenoxi, benciloxi, hidroxí o
25 aciloxi,

R₄ significa $-C \equiv C - R_5$ o $-C \begin{matrix} R_6 \\ | \\ C \\ | \\ R_7 \end{matrix}$,

con el requisito de que cuando R₄ es $-C \begin{matrix} R_6 \\ | \\ C \\ | \\ R_7 \end{matrix}$, el símbolo K represente un radical de componente de copulación de la serie del 1,4-naftileno,

5 R₅ significa hidrógeno o $-C \begin{matrix} R_8 & R'_8 \\ \diagdown & / \\ & O - R_9 \end{matrix}$,

cada R₃ y R'₃, independientemente la una de la otra, significa hidrógeno o alquilo, o bien

10 R₃ y R'₃ juntamente con los átomos de carbono a los que están unidas, forman un ciclo ciclohexano, con el requisito de que cuando R₃ y R'₃ son ciclohexano el símbolo R₅ represente hidrógeno,

una de R₆ y R'₆ significa hidrógeno y la otra significa hidrógeno o halógeno,

15 R₇ significa hidrógeno o alquilo,

cada R₈ y R'₈ significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo,

20 y R₉ significa hidrógeno, acilo, alquilo, o un grupo alquilo mono-sustituido por alcoxi, por alcoxi-alcoxi o por aciloxi,

25 siendo que todas las mitades alquilo y alcoxi contienen de 1 a 6 átomos de carbono, de preferencia 1 a 4 átomos de carbono, en particular 1 ó 2 átomos de carbono, y todas las mitades alquenoilo y alquinilo contienen de 2 a 6 átomos de carbono, de preferencia de 2 a 4 átomos de carbono, en particular 2 ó 3 átomos de carbono.

Por la expresión "halógeno", tal como utilizada aquí, se entiende el cloro, el bromo, el flúor y el iodo.

Los halógenos preferidos son el cloro, el bromo y el iodo, en particular el cloro y el bromo.

Por "acilo", tal como utilizado aquí, se entienden los radicales de fórmula R-X- o de fórmula R'-Y-,

5 en las que R significa alquilo [de preferencia alquilo (C₁-C₂)], halogeno-alquilo, β-hidroxietilo, β- y/o δ-dihidroxipropilo, fenilo, toliilo o bencilo,

X significa -O-CO- en donde la R está unida al átomo de oxígeno, o significa -SO₂-,

10 R' significa hidrógeno o bien tiene una de las significaciones de R,

Y significa -CO-, -NR''CO- o -NR''-SO₂- en donde la R'' está unida al átomo de nitrógeno,

y R'' significa hidrógeno, o bien tiene una de las significaciones de R.

15 El aciloxi ha de entenderse correspondientemente.

El radical de componente diazoico representado por D puede ser cualquiera de los radicales habitualmente presentes en colorantes de dispersión pudiendo ser un radical de la serie del benceno, del naftaleno o de la serie heterocíclica, estos radicales de 20 componente diazoico son radicales de componentes monoazo-diazoicos o de componentes poliazo-diazoicos (de preferencia poliazo-disazoicos).

Los radicales de componente diazoico preferidos son los de la serie del benceno, del benzotiazolilo, del benzisotiazolilo, del tienilo, del tiazolilo o del tiadiazolilo; particularmente preferidos son los radicales de componente diazoico de la serie del benceno, en especial los radicales de componentes monoazo-diazoicos. El símbolo D tiene de preferencia la significación de D', representando dicha D' un grupo fenilo eventualmente substituido por 25 un total de 4 substituyentes, como máximo, seleccionados entre cloro o bromo (4, como máximo, de cada uno de éstos), ciano, iodo, trifluorometilo, alquil(C₁-C₂)sulfonilo, nitro (2, como máximo, de 30

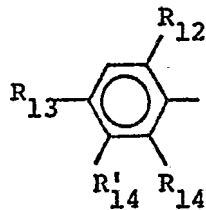
5 cada uno de éstos), metilo, metoxi, formilo, alquil(C₁-C₄)carbo-
nilo, alcoxi(C₁-C₂)carbonilo, aminocarbonilo, alquil(C₁-C₂)amino-
carbonilo, dialquil(C₁-C₂)aminocarbonilo, fenilo, benzoilo, bencil-
carbonilo, fenilsulfonilo, toilsulfonilo, aminosulfonilo, alquil-
10 (C₁-C₂)aminosulfonilo, alcoxi(C₁-C₂)carbonilo, tiociano, dialquil-
(C₁-C₂)aminosulfonilo y fenilazo (uno, como máximo, de cada uno de
éstos), el fenilo de dicho grupo fenilazo está substituido eventual-
mente por uno, dos o tres substituyentes seleccionados entre cloro,
bromo (3, como máximo, de cada uno de éstos), metilo, alcoxi(C₁-C₂),
15 ciano, nitro (2, como máximo, de cada uno de éstos) y fenilo (uno,
como máximo, de éste); bezotiazolilo eventualmente substituido
por un total de 2 substituyentes, como máximo, seleccionados entre
cloro, bromo, ciano, nitro (2, como máximo, de cada uno de éstos),
metilo, alquil(C₁-C₂)sulfonilo, aminosulfonilo y tiociano (1, como
20 máximo, de cada uno de éstos); benzisotiazolilo eventualmente sub-
stituido por un total de 2 substituyentes, como máximo, selecciona-
dos entre cloro, bromo, ciano (2, como máximo, de cada uno de éstos),
nitro, y alquil(C₁-C₂)sulfonilo (uno, como máximo, de cada uno de
éstos); tienilo eventualmente substituido por un total de 3 sub-
25 stituyentes, como máximo, seleccionados entre cloro, bromo, ciano,
nitro (2, como máximo, de cada uno de éstos), metilo, fenilo, alquil-
(C₁-C₃)carbonilo, hidroxí y metoxicarbonilo; tiazolilo eventual-
mente substituido por un total de 2 substituyentes, como máximo, se-
leccionados entre cloro, bromo, ciano (2, como máximo, de cada uno
de éstos), metilo, nitro y alquil(C₁-C₂)sulfonilo (uno, como máximo,
30 de cada uno de éstos); 3-fenil-1,2,4-tiadiazolilo(5); o 2-fenil-
1,3,4-tiadiazolilo(5).

De mayor preferencia, D tiene la significación de D'', re-
presentando el símbolo D'' fenilo eventualmente substituido por un
total de 3 substituyentes, como máximo, seleccionados de los cita-
dos anteriormente.

En particular, D es D''', significando el símbolo D''' un
grupo fenilo eventualmente substituido por un total de 3 substituy-
yentes, como máximo, seleccionados entre cloro, bromo, iodo, nitro,

ciano, alquil(C₁-C₂)sulfonilo (2, como máximo, de cada uno de éstos), aminosulfonilo, alcoxi(C₁-C₂)carbonilo y dialquil(C₁-C₂)aminosulfonilo (uno, como máximo, de cada uno de éstos).

5 De mayor preferencia, D tiene la significación de D^{IV}, significando el símbolo D^{IV} un grupo de fórmula



en la que R₁₂ significa hidrógeno, cloro, bromo, iodo, nitro, ciano, alquil(C₁-C₂)sulfonilo, alcoxi(C₁-C₂)carbonilo,

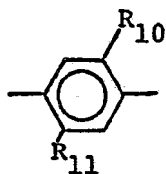
10 R₁₃ significa nitro, aminosulfonilo o dialquil-(C₁-C₂)aminosulfonilo,

R₁₄ significa hidrógeno, cloro, bromo, iodo, ciano o alquil(C₁-C₂)sulfonilo, y

R'₁₄ significa hidrógeno o, cuando R₁₄ es hidrógeno, R'₁₄ significa hidrógeno, cloro o bromo.

15 De preferencia, R₁₂ es R'₁₂, en donde R'₁₂ significa nitro o ciano. De preferencia, R₁₃ significa nitro. De preferencia, R₁₄ significa R''₁₄ representando el símbolo R''₁₄ cloro, bromo, ciano o metilsulfonilo y el símbolo R'₁₄ significa hidrógeno.

20 El símbolo K tiene de preferencia la significación de K', representando K' un grupo 1,4-naftileno sin substituir o un grupo de fórmula II,



II

en la que R₁₀ significa hidrógeno, cloro, bromo, alquilo(C₁-C₂), alcoxi(C₁-C₂), β-hidroxi-etoxi, β-metoxi-etoxi o ciano-alcoxi(C₁-C₂),

5 R_{11} significa hidrógeno, cloro, bromo, alquilo-
(C_1-C_2), alcoxi (C_1-C_2), alquil(C_1-C_4)carbonil-
amino, bromo- o cloro-etilcarbonilamino, ciano,
formilamino, alcoxi(C_1-C_2)alquil(C_1-C_4)carbonil-
amino, alcoxi(C_1-C_4)carbonilamino, fenoxi-
alquil(C_1-C_2)carbonilamino, β - o δ -alcoxi-
(C_1-C_2)alcoxi(C_2-C_3)carbonilamino, alcoxi-
(C_1-C_4)carbonilalquil(C_1-C_3)aminocarbonilamino,
benzoilamino o fenilalquil(C_1-C_2)carbonilamino.

10 De preferencia, R_{10} es R'_{10} , el símbolo R'_{10} significando
hidrógeno, alcoxi (C_1-C_2) o β -hidroxietoxi. De mayor preferencia,
 R_{10} es R''_{10} , significando el símbolo R''_{10} metoxi o etoxi.

15 R_{11} es de preferencia R'_{11} , en donde R'_{11} significa hidró-
geno, metilo, formilamino o alquil(C_1-C_2)carbonilamino. De mayor
preferencia, R'_{11} significa alquil(C_1-C_2)carbonilamino.

20 R_1 tiene de preferencia la significación de R'_1 , represen-
tando R'_1 , en el caso de que el símbolo K significa un radical de la
serie del 1,4-fenileno, hidrógeno; alquilo (C_1-C_4); alquilo (C_2-C_4)
mono-sustituido en la posición β -, γ -, o δ - por cloro, bromo,
25 hidroxilo, alcoxi (C_1-C_2), formiloxi, alquil(C_1-C_4)carboniloxi,
alcoxi(C_1-C_2)carboniloxi, alquil(C_1-C_2)aminocarboniloxi, fenoxi,
fenilo, benzoiloxi o por ciano; β -hidroxilo- δ -cloropropilo; benci-
lo, alilo, 2- o 3-cloro- o -bromoalilo; $-CH_2CHOHCH_2OCH_2C\equiv CH$;
o $-CH_2CHOHCH_2OCH_2C\equiv CCH_2OCH_3$ o bien R'_1 , en caso de que K signifi-
ca 1,4-naftileno, representa hidrógeno o alquilo (C_1-C_4).

30 De mayor preferencia, R'_1 es R''_1 , en donde R''_1 , en el caso
de que K es 1,4-naftileno, significa hidrógeno o alquilo (C_1-C_2),
y en el caso de que K es un radical de la serie del 1,4-fenileno,
dicha R''_1 significa hidrógeno, alquilo (C_1-C_2), β - o δ -alquil-
(C_1-C_2)carboniloxi o un grupo alquilo (C_2-C_3) sustituido por
ciano; R_1 significa de mayor preferencia hidrógeno.

R_2 es de preferencia R'_2 en donde R'_2 significa hidrógeno,
alquilo (C_1-C_4); alquilo (C_1-C_4) mono-sustituido por cloro o por
bromo, o bien alquilo (C_2-C_4) sustituido en la posición β o γ o δ

por alcoxi (C₁-C₂), hidroxí, fenoxi, formiloxi, alquil(C₁-C₃)carbo-
niloxi o por benciloxi; alquil(C₁-C₄)carbonilo; benzoilo o alcoxi-
(C₁-C₄)carbonilo. En particular, R₂ tiene la significación de R₂'',
en donde R₂'' representa hidrógeno o alquilo (C₁-C₄), de preferencia
5 alquilo (C₁-C₂), en especial hidrógeno.

Cada uno de los símbolos R₃ y R₃' significa, independiente-
mente el uno del otro, R_{3a} y R_{3a}', en donde R_{3a} y R_{3a}' significan, in-
dependientemente el uno del otro, hidrógeno o metilo, o bien junta-
mente pueden formar un anillo ciclohexano, con el requisito de que
10 R_{3a} y R_{3a}' puedan significar ciclohexano únicamente cuando R₅ repre-
senta hidrógeno. De mayor preferencia, cada una de R₃ y R₃', inde-
pendientemente la una de la otra, significa hidrógeno o metilo, en
particular hidrógeno.

R₅ tiene de preferencia la significación de R₅', represen-
tando el símbolo R₅' hidrógeno, alcoxi(C₁-C₂)alquilo(C₁-C₃), metoxi-
etoximetilo, acetoximetilo o cloropropioniloximetilo. De mayor pre-
ferencia, R₅ es R₅'', en donde R₅'' significa hidrógeno, metoxietoxi-
metilo o acetoximetilo, en particular hidrógeno.

Cada uno de los símbolos R₆ y R₆' significa, independiente-
mente el uno del otro, R_{6a} y R_{6a}', en donde cada R_{6a} y R_{6a}' significa,
independientemente el uno del otro, hidrógeno, cloro o bromo, con el
requisito de que por lo menos uno de los símbolos R_{6a} y R_{6a}' repre-
sente hidrógeno. De mayor preferencia, ambos símbolos R₆ y R₆' signi-
fican hidrógeno.

R₇ es de preferencia R₇', en donde R₇' significa hidrógeno
o metilo. De mayor preferencia, R₇ significa hidrógeno.

R₄ es de preferencia R₄', en donde R₄' significa -C≡C-R₅' o

$$\begin{array}{c} R_{6a} \quad R'_{6a} \\ | \quad | \\ -C \equiv C - R'_7 \end{array}$$

En particular, R₄ significa R₄'', representando el
30 símbolo R₄'' -C≡C-R₅' o vinilo. De mayor preferencia, R₄ significa
-C≡C-R₅'', en especial -C≡C-H.

Como compuestos de fórmula I preferidos pueden citarse:

La copulación puede llevarse a cabo según métodos habituales. También la diazotación de la amina de fórmula IV puede realizarse de acuerdo con métodos conocidos.

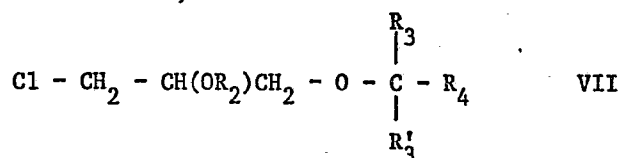
Los compuestos de fórmula IV son nuevos,

5

El compuesto de fórmula V puede prepararse según procedimientos habituales, por ejemplo, mediante condensación de un compuesto de fórmula VI,



con un compuesto de fórmula VII,



10

en presencia de un agente aceptor de ácidos, por ejemplo hidróxido de potasio.

El compuesto de fórmula VII puede prepararse según métodos habituales, por ejemplo, mediante reacción de adición del correspondiente alcohol con la epíclorohidrina en presencia de éterato de borotri fluoruro.

15

Los compuestos de fórmula I son colorantes de dispersión apropiados para la tintura o la estampación de substratos textiles orgánicos, sintéticos o semi-sintéticos, hidrófobos, de elevado peso molecular. Los colorantes son particularmente idóneos para la tintura con agotamiento, la tintura por fulardado o la estampación de substratos que se constituyen totalmente o en parte de poliésteres aromáticos lineales, de hemipentaacetato de celulosa, de triacetato de celulosa, así como de poliamidas sintéticas.

20

A partir de los compuestos de fórmula I pueden producirse preparaciones de tintura empleando métodos conocidos, por ejemplo molturación en presencia de agentes de dispersión y/o de agentes de carga, seguida eventualmente por secado en vacío o por pulverización.

25

Se puede teñir o estampar de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante el procedimiento descrito en la Pa-

tente francesa N^o 1,445,371.

5 Los colorantes de fórmula I se caracterizan por un notable poder de subida y proporcionan tinturas con buena intensidad de matiz. Además, las tinturas con ellos conseguidas poseen buena solidez a la sublimación; utilizando los compuestos para la estampación, se obtienen estampados que presentan las mismas propiedades excelentes que las tinturas.

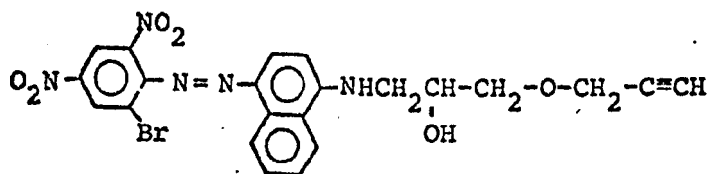
10 Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar el invento más detalladamente. En dichos Ejemplos, todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celcio.

EJEMPLO 1:

Se añaden, en porciones, 5,6 partes de hidróxido de potasio pulverizado a una mezcla que consta de 14,3 partes de α -naftilamina y de 14,85 partes de éter 2-hidroxi-3-cloropropil-prop-2'-inílico con lo cual la temperatura sube de 25° a 50°. Se agita la mezcla por espacio de 10 horas a 85°, luego se la enfría a temperatura ambiente y se le añaden 100 partes aproximadamente de ácido clorhídrico diluido, después de lo cual se continúa agitando la mezcla durante otros 10 minutos. A continuación se separa la fase orgánica N-[3-prop-2'-iniloxi)-2-hidroxi-propil] α -naftilamina en forma aceitosa.

Se añaden lentamente, con agitación a 60°, 8 partes de nitrito de sodio cristalizado a 147 partes de ácido sulfúrico concentrado. Se enfría la solución a 10-20°, se le añaden 10 partes de ácido acético glacial y, después de haberla enfriado ulteriormente a 0-5°, se le añaden 26,2 partes de 2-bromo-4,6-dinitroanilina. A la mezcla de la reacción se le añaden 10 partes de ácido acético glacial y se agita por espacio de 3 horas a 0-5°. Se descompone el exceso de ácido nitrosilsulfúrico con una pequeña cantidad de urea. La solución diazoica así obtenida se añade, con agitación, a una solución de 25,5 partes del componente de copulación naftilamina, obtenido según descrito más arriba, en 400 partes de metanol enfriado a 0-5°. Una vez terminada la copulación, se precipita el colorante mediante adición de una solución al 36% de hidróxido de sodio, luego se agita durante 1 hora, se filtra y se lava con agua hasta quedar libre de ácido.

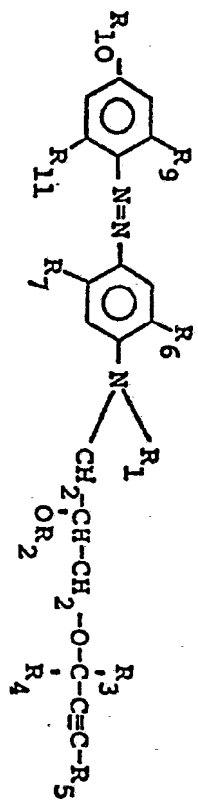
A fin de mejorar las propiedades tintóreas del colorante y su estabilidad a la dispersión, se añade el colorante a 100 partes de agua, se agita por espacio de 3 horas a 90°, luego se filtra, se lava con agua y se seca. El colorante obtenido corresponde a la fórmula



y tiñe fibras de poliéster en matices azules.

En las Tablas 1 a 8 siguientes se indican otros colorantes que pueden prepararse de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1.

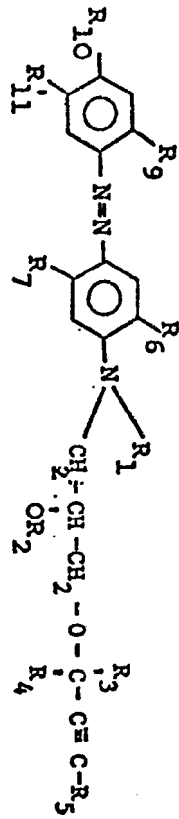
TABLA 1



Ej. N°	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅	R ₂	R ₉	R ₁₁	R ₁₀	R ₆	R ₇	Matiz sobre poliéster
3	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	-NO ₂	H	-CH ₃	rojo
4	-C ₂ H ₄ CN do.	-CH ₃	H	-CHCH ₃ OCH ₃ H	-COCH ₃ -CH ₃	Cl do.	H H	do. -SO ₂ CH ₃	H H	-NHCOCH ₃ H	rojo anaranjado
5	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	-NO ₂	Cl	-NO ₂	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	azul
6	H	H	H	H	H	do.	Br	do.	-OCH ₃	do.	azul
7	H	H	H	H	H	do.	-CN	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	azul
8	H	-CH ₃	-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ OC ₂ H ₅	H	-NO ₂	-SO ₂ CH ₃	do.	-OCH ₃	-CH ₃	azul
9	-C ₄ H ₉	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	-COCH ₃	do.	H	do.	do.	do.	azul
10	H	H	H	H	H	-CN	H	do.	do.	do.	violeta
11	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	H	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	H	Cl	Cl	-NO ₂	H	Cl	pardo
12	-C ₂ H ₅	H	H	H	-COOC ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₅ -N=N-	H	H	escarlata
13	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃	Br	Br	-CONH ₂	H	-C ₂ H ₅	pardo
14	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	H	-CH ₂ -OCOC ₂ H ₄	-CH ₂ -CH ₂ -OC ₆ H ₅	Cl	H	-SO ₂ CH ₃	H	-NHCOCH ₃	rojo
15	H	H	H	H	H	Cl	H	-CON(C ₂ H ₅) ₂	-OCH ₃	H	anaranjado

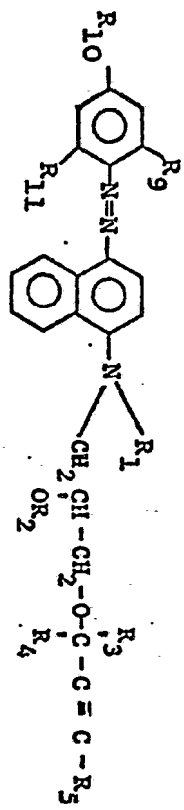
F. J. No.	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅	R ₂	R ₉	R ₁₁	R ₁₀	R ₆	R ₇	Maticz sobre poliéster
34	H	H	H	H	H	H	H	-COCH ₃	H	H	amarillo
35	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	H	do.	H	H	-COCH ₃	H	Cl	do.
36	do.	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	do.	Cl	-COCH ₄ H ₉	-NO ₂	H	-CH ₃	do.
36 a	H	H	H	H	H	NO ₂	Cl	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	azul
36 b	H	H	H	H	H	do.	J	do.	do.	do.	do.
36 c	H	H	H	H	H	do.	Br	do.	do.	-NHCOCH ₂ H ₅	do.
36 d	H	H	H	H	H	do.	Cl	do.	do.	do.	do.
36 e	H	H	H	H	H	do.	J	do.	do.	do.	do.
36 f	H	H	H	H	H	do.	Cl	do.	-OCH ₃	-NHCOCH ₃	do.
36 g	H	H	H	H	H	do.	J	do.	do.	do.	do.
36 h	H	H	H	H	H	do.	Br	do.	do.	-NHCOCH ₂ H ₅	do.
36 i	H	H	H	H	H	do.	Cl	do.	do.	do.	do.
36 k	H	H	H	H	H	do.	J	do.	do.	do.	do.
36 l	H	H	H	H	H	do.	Br	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	do.
36 m	H	H	H	H	H	do.	Br	do.	do.	do.	do.
36 n	H	H	H	H	H	do.	Cl	do.	-OCH ₃	do.	do.
36 o	H	H	H	H	H	-CN	-CN	do.	H	do.	do.
36 p	H	H	H	H	H	do.	do.	do.	-OCH ₃	CH ₃	do.
36 q	H	H	H	H	H	do.	-NO ₂	do.	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	do.
36 r	H	H	H	H	H	Br	-CN	do.	do.	do.	do.

T A B L A 2



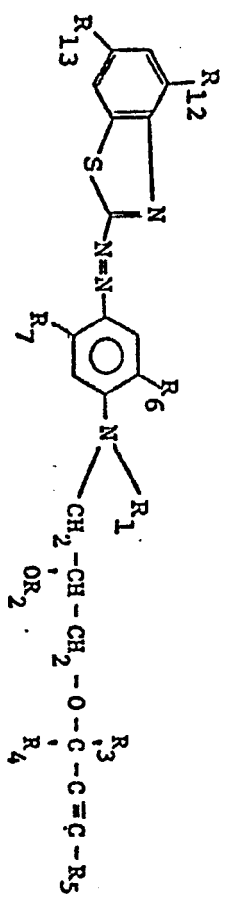
Ej. No	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅	R ₂	R ₉	R' ₁₁	R ₁₀	R ₆	R ₇	Matiz sobre poliéster
37	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	Cl	Cl	-NO ₂	H	-NHCOCH ₃	rojo
38	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	do.	Cl	Cl	-SO ₂ (CH ₃) ₂	H	-CH ₃	rojo
39	-C ₂ H ₄ OCOC ₆ H ₅	H	H	do.	do.	-NO ₂	-NHCOCH ₃	-NO ₂	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	azul
40	-C ₂ H ₄ OCOCOC ₆ H ₅	H	H	H	-COC ₆ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	do.	H	-CH ₃	rojo
41	H	-CH ₃	-CH ₃	H	-COCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	do.	H	Cl	rojo
42	-C ₄ H ₉	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	do.	Cl	Cl	do.	-OCH ₃	-CH ₃	violeta
43	-C ₃ H ₇	H	H	H	do.	-OCH ₃	-CH ₃	do.	H	do.	rojo

TABLA 3



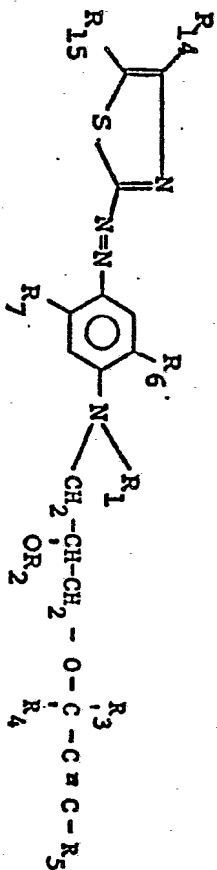
Ej. N°	R ₁	R ₃	R ₄	R ₂	R ₅	R ₉	R ₁₁	R ₁₀	Matiz sobre políester
44	H	H	H	-COCH ₃	H	-NO ₂	Cl	-NO ₂	azul
45	H	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	Br	-CN	do.	do.
46	H	-CH ₃	-CH ₃	do.	H	J	-NO ₂	do.	do.
47	-C ₂ H ₅	H	H	do.	-CH ₂ -OCH ₃	-NO ₂	Br	do.	do.
48	-C ₄ H ₉	H	H	do.	do.	-CN	-SO ₂ CH ₃	do.	do.
49	do.	H	H	do.	H	do.	-CN	do.	do.
50	H	-CH ₃	-CH ₃	-COCH ₃	-C(CH ₃) ₂ OCH ₃	-NO ₂	Br	do.	do.

TABLA 4



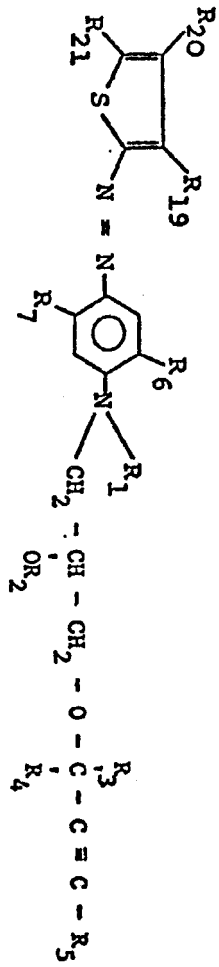
Ej. No.	R ₁	R ₃	R ₄	R ₂	R ₅	R ₁₂	R ₁₃	R ₆	R ₇	Matiz sobre políester
51	-C ₂ H ₄ CN -C ₂ H ₄ OCCOCH ₃	H	H	H	H	H	-CN	H	-NHCOCH ₃	rojo
52	H	H	H	H	-CH ₂ OCH ₃	H	-SO ₂ CH ₃	H	-CH ₃	rojo
53	H	H	H	-COCH ₃	H	-NO ₂	-NO ₂	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	azul
54	H	H	H	-COC ₄ H ₉	-CH ₂ -OCH ₃	Cl	-CN	H	do.	violeta
55	-C ₄ H ₉	-CH ₃	-CH ₃	-C ₄ H ₉	H	H	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	violeta
56	-C ₂ H ₅	H	H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ -OCOCH ₃	H	Cl	H	-CH ₃	rojo
57	-C ₂ H ₄ CN	-CH ₃	-CH ₃	H	-C(CH ₃) ₂ OCH ₃	H	-SO ₂ NH ₂	H	-NHCOCH ₃	rojo
58	H	H	H	H	H	H	-SCN	-OC ₂ H ₅	do.	azul
59	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H	Cl	rojo
60	-C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	-SO ₂ C ₂ H ₅	-OCH ₃	-CH ₃	do.
61	H	H	H	H	H	Br	Cl	H	H	do.
62	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	Br	Br	H	H	do.
63	H	-CH ₃	-CH ₃	-COOC ₄ H ₉	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	-CH ₃	-CN	H	Cl	do.
64	-C ₂ H ₄ OH	H	H	H	-C(CH ₃) ₂ OCH ₃	-CN	-CN	H	-NHCOCH ₃	do.

TABLA 5



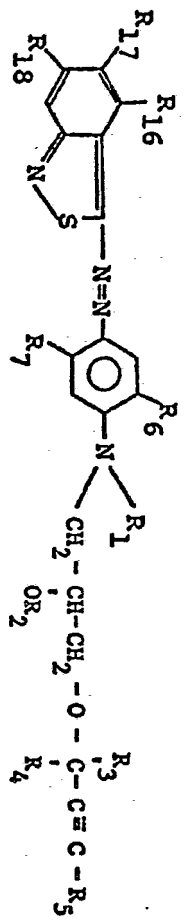
Ej. No	R ₁	R ₃	R ₄	R ₂	R ₅	R ₁₄	R ₁₅	R ₆	R ₇	Matiz sobre poliéster
65	H	H	H	H	H	H	-NO ₂	H	-NHCOCH ₃	azul
66	H	H	H	-COCH ₃	-CH ₂ -OCH ₃	-CH ₃	do.	-OC ₂ H ₅	do.	do.
67	-C ₂ H ₅	H	H	do.	H	Cl	Cl	H	-CH ₃	do.
68	H	H	H	do.	-CH ₂ -OCOCH ₃	Br	Br	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	do.
69	H	-CH ₃	-CH ₃	H	-CH ₂ -OCH ₃	Cl	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	do.
70	H	H	H	H	H	Br	-CN	H	Cl	do.
71	-C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	-SO ₂ C ₂ H ₅	H	-CH ₃	do.
72	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	H	H	H	H	-CN	-CN	-OCH ₃	do.	do.

TABLA 6



Ej. N ^o	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅	R ₂	R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁	R ₆	R ₇	Matiz sobre poliféster
73	H	H	H	H	H	-COOCH ₃	-CH ₃	-CN	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	azul
74	H	H	H	H	H	-CN	H	-NO ₂	H	H	rojo
75	H	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	-CN	-CH ₃	-CN	-OC ₂ H ₅	-NHCOCH ₃	azul
76	-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	H	-CN	-C ₆ H ₅	-NO ₂	H	Cl	rojo
77	do.	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -OCH ₃	-COCH ₃	-NO ₂	-CH ₃	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	violata
78	-C ₂ H ₄ OH	H	H	H	-COC ₃ H ₇	-OH	-CH ₃	H	H	H	rojo
79	H	H	H	H	-COC ₄ H ₉	Cl	Cl	H	H	-CH ₃	rojo
80	-C ₂ H ₄ Cl	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	H	Br	Br	H	H	-CH ₃	rojo
81	H	H	H	H	H	-COC ₂ H ₅	Cl	H	H	-NHCOCH ₃	rojo
82	-C ₂ H ₅	-CH ₃	H	-CH ₂ -OCOCH ₃	H	-COC ₃ H ₇	Br	H	H	Cl	rojo

TABLA 7



Ej. No.	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅	R ₂	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₆	R ₇	Matiz sobre poliéster
83	-C ₂ H ₄ OCOCCH ₃	H	H	H	H	Br	H	Br	H	-NHCOCH ₃	azul
84	-C ₂ H ₅	H	H	-CH ₂ -OCH ₃	do.	Cl	H	Cl	-OCH ₃	-CH ₃	do.
85	H	H	H	H	do.	Cl	H	-CN	H	do.	do.
86	-C ₂ H ₄ OH	H	H	H	do.	H	Br	H	H	-NHCO ₂ HCl	do.
87	H	H	-CH ₃	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	do.	-SO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H	-CH ₃	do.
88	-C ₄ H ₉	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -OCH ₃	do.	-CN	H	-CN	-OCH ₃	-CH ₃	do.
89	H	H	H	H	do.	H	H	-NO ₂	-OCH ₃	-CH ₃	do.

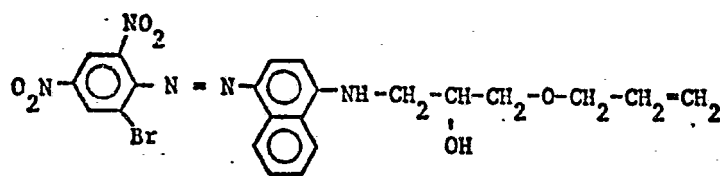
T A B L A 8

Ejemplo No.		Matiz sobre poliéster
90		azul
91		azul
92		rojo
93		azul
94		rojo
95		rojo
96		rojo
97		rojo

EJEMPLO 98:

Se agitan, a 80°, por espacio de 10 horas, 14,3 partes de α -naftilamina y 11,4 partes de éter alquilglicidílico. Seguidamente se enfría la mezcla a temperatura ambiente, se le añaden 50 partes de ácido clorhídrico diluido, se continúa agitando la mezcla durante otros 10 minutos aproximadamente, después de lo cual se separa la fase orgánica, o sea la N-(3-aliloxi-2-hidroxipropil)- α -naftilamina.

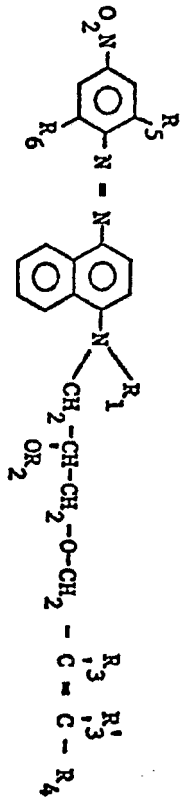
Se añaden 26,2 partes de 2-bromo-4,6-dinitro-anilina a una mezcla (preparada a una temperatura inferior a 20°) que consta de 122 partes de ácido sulfúrico concentrado y de 35 partes de ácido nitrosilsulfúrico al 4%, se agita la mezcla durante 3 horas manteniendo siempre la temperatura de la misma inferior a 20°. La solución obtenida se añade, por goteo, con agitación y enfriamiento a 0 - 5°, a 25,7 partes del componente de copulación, preparado según descrito más arriba, disuelto en 100 partes de metanol. Una vez completada la copulación, se precipita el colorante con hidróxido de sodio al 30%, se lo agita por espacio de 1 hora, luego se lo filtra y se lo lava hasta quedar libre de ácido. Seguidamente se añade el colorante a 100 partes de agua, se agita a 90° por espacio de 2 horas, luego se filtra, se lava con agua y se seca. El colorante obtenido corresponde a la fórmula



tiñe fibras de poliéster en matices azules,

En las siguientes Tablas 9 y 10 se indican otros colorantes que pueden prepararse en analogía al procedimiento descrito en el Ejemplo 98.

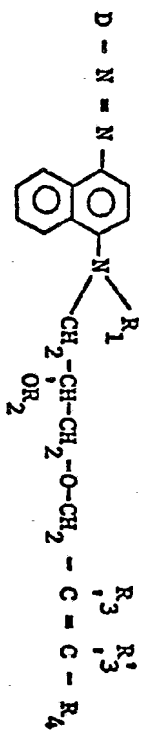
TABLA 9



Ej. Nº	R ₁	R ₂	R ₃	R ₃ '	R ₄	R ₅	R ₆	Matiz sobre políester
99	H	H	H	H	H	Cl	-NO ₂	azul
100	-C ₂ H ₅	H	H	Cl	H	Br	do.	do.
101	H	-C ₂ H ₅	H	Br	H	J	do.	do.
102	H	-COCH ₃	H	Cl	-CH ₃	Br	-CN	do.
103	-nC ₄ H ₉	-CHO	Br	H	H	Br	do.	do.
104	H	H	H	H	H	-SO ₂ CH ₃	-NO ₂	do.
105	-CH ₃	H	H	H	H	-CN	-CN	do.
106	H	-COC ₂ H ₅	H	Cl	H	-SO ₂ CH ₃	do.	do.
107	-nC ₃ H ₇	-CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	J	-NO ₂	do.
108	H	H	H	H	H	H	-CN	violeta
109	H	H	H	H	H	-SO ₂ C ₆ H ₅	-NO ₂	azul
110	-CH ₃	-COCH ₂ Cl	H	H	H	-SO ₂ C ₂ H ₅	do.	do.
111	H	-CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	-SCN	do.	do.
112	-C ₂ H ₅	-COCH ₃	H	Cl	H	H	Cl	rubi,

Ej. No	R ₁	R ₂	R ₃	R' ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Matiz sobre poliéster
113	H	H	H	H	H	J	-NO ₂	azul
114	H	-COCH ₃	H	H	H	Cl	do.	do.
115	H	do.	H	H	H	Br	do.	do.
116	H	do.	H	H	H	J	do.	do.

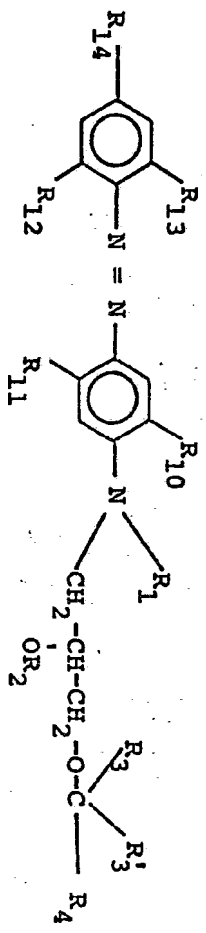
TABLA 10



Ej. No	R ₁	R ₂	R ₃	R' ₃	R ₄	D	Matiz sobre poliéster
117	H	H	H	H	H		azul
118	H	-COOCH ₃	H	H	H		do.
119	-C ₂ H ₅	-COCH ₃	H	H	H		do.
120	H	H	Cl	H	H		do.
121	H	-COCH ₂ Cl	H	H	H		do.
122	-CH ₃	H	H	Br	H		do.
123	H	H	H	H	H		do.

En la Tabla 11 siguiente se indican ulteriores colorantes que pueden prepararse en analogía al procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

TABLA 11



Ej. Nº	R ₁	R ₃	R' ₃	R ₄	R ₂	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₀	R ₁₁	Matiz sobre polidéster
124	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	H	H	-C≡CH	-CH ₂ CH ₂ -OCHO	-CN	-CN	-NO ₂	-Cl	-NHCHO	azul
125	-CH ₂ CH=CH ₂	H	H	-C≡CH	-CH ₂ CH ₂ -O-COCH ₃	-COH	-CF ₃	-NO ₂	-Br	-NH-C(=O)-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	rojo
126	-CH ₂ -CH-CHCl	CH ₃	CH ₃	-C≡CH	-CH ₂ CH ₂ -O-COC ₂ H ₅	-SO ₂ CH ₃	-SO ₂ CH ₃	-NO ₂	-CH ₃	-CN	azul
127	-CH ₂ -CCl=CH ₂	H	H	-C≡CH	-CH ₂ CH ₂ -OCOC ₂ H ₅	-SO ₂ C ₂ H ₅	-SO ₂ CH ₃	-NO ₂	-C ₂ H ₅	-NHCO ₂ C ₆ H ₅	azul
128	-CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	-C≡CH	H	I	I	-NO ₂	-OCH ₂ -CN	-NH-C(=O)-C ₄ H ₈ -O-CH ₃	pardo
129	-H(CH ₂) ₄ -O-COH	H	H	-C≡CH	H	Br	H	-SO ₂ NHC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₄ -OH	-NH-C(=O)-CH ₃	rojo
130	H	H	H	-C≡C-CH ₂ -OCH ₃	H	I	H	-SO ₂ NH ₂	H	" " O -NEC-O-C ₄ H ₉	rojo
131	H	H	H	-C≡CH	H	-COOC ₂ H ₅	H	-NO ₂	H	-NH-CO-C ₂ H ₅ -OCH ₃	rojo
132	-C ₄ H ₈ -O-C ₂ H ₅	H	H	-C≡CH	-COCH ₃	-COOCH ₃	H	-NO ₂	H	-OC ₂ H ₅	rojo

Ejemplo de Aplicación

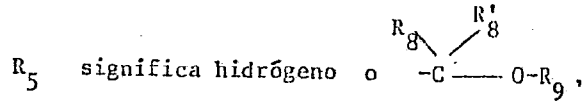
5 En un molino de bolas se molturan, por espacio de 48 horas, 7 partes del colorante producido según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con 4 partes de dinaftilmetanodisulfonato de sodio, 4 partes de etilsulfato de sodio y 5 partes de sulfato de sodio anhidro hasta obtener un polvo fino.

10 1 parte de la preparación tintórea así obtenida se mezcla con una pequeña cantidad de agua y la suspensión se añade, pasándola por un tamiz, a un baño de tintura que contiene 2 partes de laurilsulfato de sodio en 4000 partes de agua. En el baño a 40-50°C (relación de baño 1:40) se introducen 100 partes de una materia de poliéster escurrida, se añaden 20 partes de clorobenceno, se calienta lentamente el baño a 100°C y se tiñe durante 1 a 2 horas a 95-100°C. El substrato teñido se lava, se enjabona, se lava de nuevo y se seca. Se obtiene una tintura uniforme en matiz azul
15 intenso que se caracteriza por notables solídecas a la luz, al lavado, a la sublimación, a la termofijación y al permanent press.

Los compuestos que figuran en los Ejemplos 2 a 144 pueden utilizarse de manera análoga para la tintura de poliéster.

En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

copulación de la serie del 1,4-naftileno,



cada R_3 y R_3' significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo, o bien

5 R_3 y R_3' , juntamente con los átomos de carbono a los que están unidas, forman un anillo ciclohexano, con el requisito de que cuando R_3 y R_3' significan ciclohexano, el símbolo R_5 represente hidrógeno,

10 una de R_6 y R_6' significa hidrógeno y la otra significa hidrógeno o halógeno,

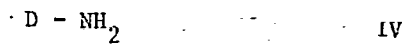
R_7 significa hidrógeno o alquilo,

cada R_8 y R_8' significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo

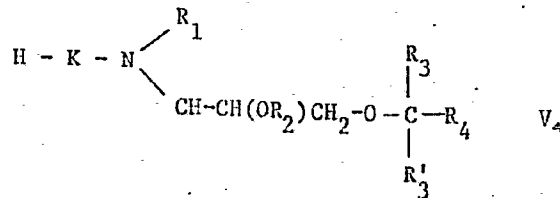
15 y

R_9 significa hidrógeno, acilo, alquilo o bien alquilo monosustituido por alcoxi, por alcoxiacoxi o por aciloxi,

20 conteniendo los restos alquilo y alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, y todos los restos alquenilo y alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar una amina diazotada de fórmula IV,



con un compuesto de fórmula V,



para producir la correspondiente copulación y obtener el compuesto de fórmula (I).

2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente - memoria descriptiva que consta de treinta y tres páginas mecanografiadas.

10 Madrid, 4 setiembre de 1.978

BERNARDO UNGRIA

15 
P. P.