



Case 5952/E

342220

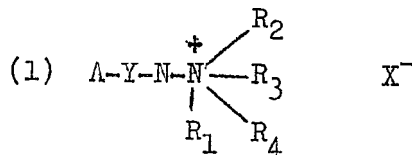
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES CUATERNARIOS" a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes exentos de grupos ácidos acuosolubles, en especial de grupos de ácido sulfónico y carboxílicos, que contienen por lo menos un radical de hidrazida de ácido cuaternaria, sobre
5. todo los de la fórmula



10. en la que

BAD ORIGINAL



342220

A significa el radical de un colorante exento de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico,

Y significa un puente $-O-CO-$, $-O-SO_2-$, $-NH-CO-$, $-NH-SO_2-$, $-OPO(OR)-$ o en especial un puente

5. $-SO_2-$ o sobre todo un puente $-CO-$,

R_1 significa un radical alquílico de peso molecular inferior o de preferencia un átomo de hidrógeno,

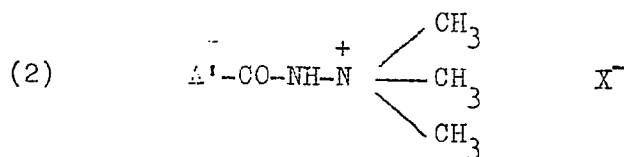
R_2 , R_3 y R_4 significan radicales alquílicos o aralquílicos de peso molecular inferior, de preferencia radicales metílicos, y

10.

X significa un anión, y en donde R_1 con R_2 y las dos N o R_2 con R_3 y/o R_4 y N pueden formar asimismo un anillo.

Son de valor especial los colorantes de la fórmula

15.



en la que

20. X tiene la significación arriba indicada y

A' significa el radical de un colorante antraquinónico o azoico exento de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico enlazado directamente



342220

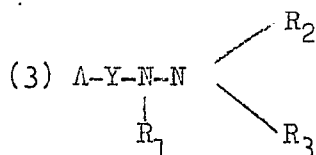
o sobre un puente alquilónico, de oxígeno o nitrógeno.

La preparación de los nuevos colorantes puede realizarse según la invención mediante cuaternización, copulación o condensación.

5.

a) En la preparación mediante cuaternización se tratan los colorantes correspondientes, que contienen un radical de hidrazida no cuaternizada, con agentes cuaternizantes, es decir, por ejemplo los colorantes de la fórmula

10.



en la que

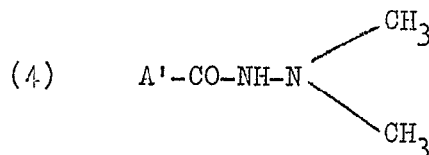
15.

A, Y, R₁, R₂ y R₃ tienen la significación indicada se hace reaccionar con compuestos de la fórmula R₄X, en donde X tiene la significación indicada y R₄ representa un radical alquílico, aralquílico o cicloalquílico.

Por ejemplo, se puede cuaternizar un compuesto de

20.

hidrazida no cuaternizado de la fórmula





= 4 =

342220

con un compuesto de la fórmula R_4X , por ejemplo con sulfato dimetílico, cloruro metílico o yoduro metílico o éster metílico de ácido toluensulfónico.

- Los compuestos de la fórmula (4) se preparan, por ejemplo convenientemente en la forma que se hace reaccionar, por ejemplo, un éster de ácido carboxílico decolorante con N,N-dimetilhidrazina. En la preparación de los azocolorantes de la fórmula (4) también se puede realizar esta hidrazidación sola en los componentes diazo y/o en los componentes de copulación y luego los componentes se combinan mediante diazoación y copulación.
- 5.
- 10.

- En la preparación por cuaternización se parte de hidrazidas, que no muestran ningún átomo de nitrógeno terciario, luego son de reemplazar antes o bien simultáneamente con la cuaternización según la invención, el o bien los átomos de hidrógeno enlazados en el átomo de nitrógeno exterior mediante reacción con un compuesto que cede radicales alquílicos; convenientemente se realiza esto en una única operación simultáneamente con la cuaternización y bajo utilización del mismo compuesto que cede alquilo.
- 15.
- 20.

- Como agentes de alquilación o bien de cuaternización pueden utilizarse, por ejemplo: ésteres de ácidos minerales fuertes o ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo sulfato dimetílico, sulfato dietílico, haluros alquílicos, por ejemplo cloruro metílico, bromuro metílico o yoduro me-
- 25.

34⁵2220



- tílico, haluros aralquílicos, por ejemplo cloruro bencílico, ésteres de ácidos alcan-sulfónicos de peso molecular inferior, como por ejemplo, éster metílico de ácido metansulfónico, etansulfónico o butansulfónico, y ésteres de ácidos
5. bencensulfónicos, que pueden mostrar sustituyentes adicionales, por ejemplo éster metílico, éster etílico, éster propílico o éster butílico de ácido bencensulfónico, de ácido 2-metilbencensulfónico o de ácido 4-metilbencensulfónico, de ácido 4-clorobencensulfónico, de ácido 3-nitrobencensulfónico o de ácido 4-nitrobencensulfónico.
- 10.

- La alquilación se efectúa convenientemente mediante calentamiento en un disolvente orgánico indiferente, por ejemplo, hidrocarburos, como benceno, tolueno o xileno, hidrocarburos halogenados, como tetracloruro de carbono, tetracloroctano, clorobenceno, o-diclorobenceno, o hidrocarburos nitrados, como nitrometano, nitrobenceno o nitronaftalina.
15. También pueden hallar utilización como disolventes en la alquilación, los anhídridos de ácido, amidas de ácido o nitrilos, como anhídrido de ácido acético, dimetilformamida o acetoni-
20. trilo o también sulfóxido dimetílico. En lugar del disolvente también puede utilizarse un gran exceso en agente de alquilación. En este caso es de considerar que la mezcla no se caliente en exceso, ya que la reacción es fuertemente exotérmica. No obstante es necesario en la mayoría de casos, especialmente
25. en presencia de disolventes orgánicos, calentar por fuera la



342220

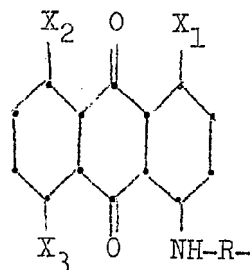
mezcla reaccional, para poner en marcha la reacción. En casos especiales, la alquilación también puede realizarse en medio acuoso o bajo utilización de un alcohol, eventualmente en presencia de escasas dosis de yoduro potásico.

5. Las hidrazidas de ácido utilizadas como producto de partida en la preparación por cuaternización pueden obtenerse mediante reacción de los ácidos correspondientes o bien sobre todo de sus derivados de ácido, por ejemplo de anhídridos de ácido o de cloruros de ácido, pero de preferencia de ésteres de ácido, por ejemplo ésteres etílicos de ácidos de colorante de la fórmula A-Y-OH o bien A'-COOH con hidrazinas. El reemplazo de la agrupación de éster por la hidrazina se efectúa de preferencia a temperatura elevada y a presión elevada, eventualmente en presencia de un disolvente orgánico o acuoso. Con la utilización de catalizadores apropiados, la reacción puede efectuarse asimismo a condiciones suaves.
- 10.
- 15.

20. Como radicales de colorante A se citan los de la serie nitrosa, nitro, estirílica, estilbénica, diarilmetánica y triarilmetánica, metínica y polimetínica, de azufre, antraquinona, quinonimina, azina, oxazina, tiazina, perinona, naftoquinona, indigo, cinoftalona, pirazolona, xanteno, acridina, quinoleína, cianina, ftalocianina, azometina o en especial monoazoica, disazoica o poliazoica. Como radicales de colorante antraquinónicos apropiados pueden entrar en consideración, por ejemplo, los de la fórmula
- 25.



342220



5.

en la que

R significa un radical alquílico de peso molecular inferior o un radical arílico, por ejemplo un radical metilénico o fenilénico,

10.

X_1 significa un grupo $-NH_2-$ o $-OH-$ y

X_2 y X_3 significan un átomo de hidrógeno, un grupo $-NH_2-$, $-OH-$ o $-NO_2-$

o bien aquellas andraquinonas, que contienen en posición orto a uno de los dos grupos X_1 o $-NH-R-$ todavía otros substitu-

15.

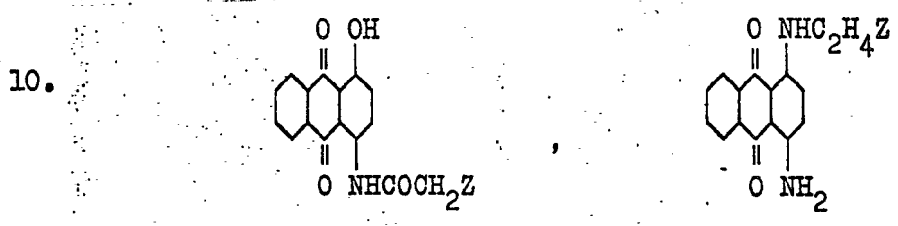
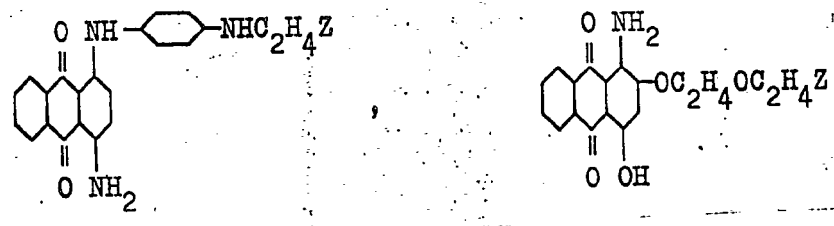
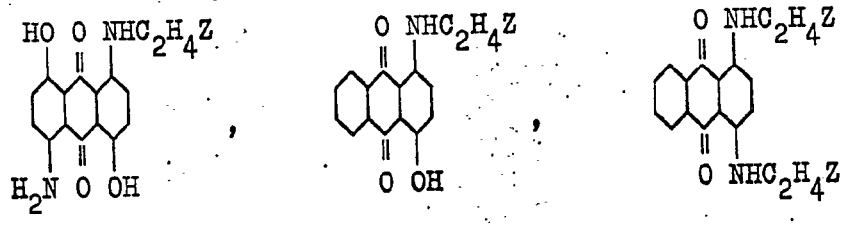
yentes, por ejemplo halógeno, alquílico o alcoxi. En la serie de los ácidos de colorante de antraquinona, cuyos derivados de ácido se hacen reaccionar según el método de preparación a) para formar hidrazidas y a continuación pueden cuaternizarse, se citan en especial los siguientes, en los que en las fórmulas

20.

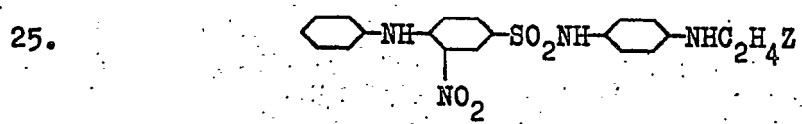
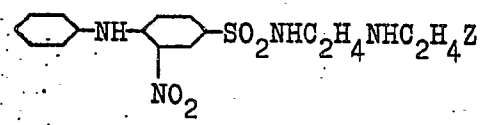
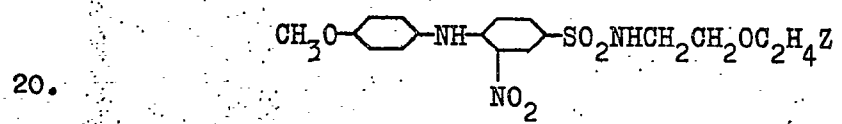
indicadas Z tiene la significación arriba indicada $-Y-OH$ o bien en especial $-COOH$:



342220



En la serie de los nitrocolorantes son de citar las materias de partida siguientes, en las que Z tiene la significación citada:

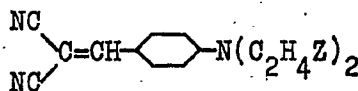
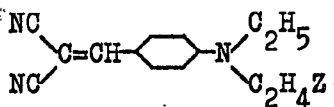


342220

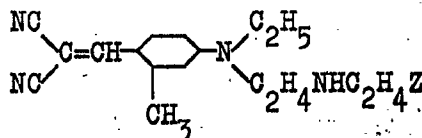


Como ejemplos de colorantes estirílicos, en los que Z tiene en especial la significación citada, se citan:

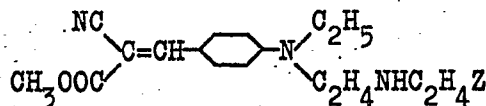
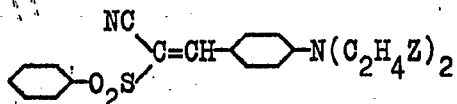
5.



10.



15.



20.



= 10 =



342220

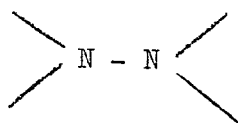
Como colorantes azoicos apropiados se citan aquellos, que se obtienen mediante copulación de aminas diazoadas, de preferencia de las series aromáticas o eterocíclicas con componentes de copulación cualquiera. Una enumeración de componentes diazoicos y azoicos posibles se indica abajo más ampliamente en la explicación de la preparación por copulación.

Como hidrazinas, que pueden entrar en consideración para la preparación de los productos de partida, son sobre todo apropiadas aquellas, en las que uno de los dos átomos de nitrógeno de la agrupación de hidrazina se presenta enlazada como átomo de nitrógeno terciario en dos átomos de carbono, o bien sales acuosolubles de ello; en cambio, el otro átomo de nitrógeno es primario o secundario a lo sumo.

También puede entrar en consideración compuestos de hidrazina cíclicos, en especial aquellos, en los cuales uno de los dos átomos de nitrógeno de la hidrazina o también los dos átomos de nitrógeno, forman miembros de una o más como un anillo.

Las hidrazinas a utilizar pueden además mostrar todavía substituyentes de uno o varios grupos de hidrazina exteriores, por ejemplo átomos de halógeno, grupos nitro, grupos alcoxi o grupos hidroxílicos. Sin embargo de preferencia se recurre a hidrazinas, que junto a por lo menos un grupo

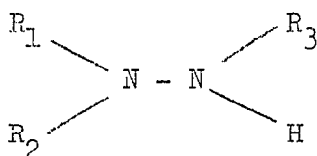
25.





342220

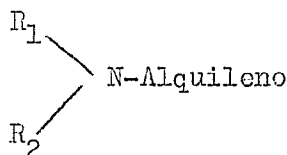
contienen solamente átomos de carbono y de hidrógeno, por ejemplo hidrazinas que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno terciario, substituidas exclusivamente por radicales de hidrocarburo no aromáticos. Tales hidrazinas pueden corresponder por ejemplo a la fórmula



en la que

10. R_1 y R_2 significan radicales hidrocarburos alifáticos con 4 átomos de carbono a lo sumo y R_3 significa en especial uno de tales radicales, un grupo

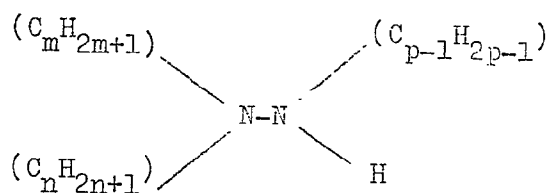
15.



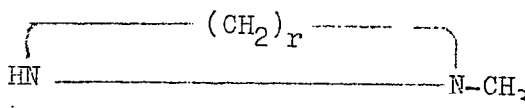
o de preferencia un átomo de hidrógeno, en donde R_1 y R_2 pueden formar junto con el átomo de nitrógeno asimismo un anillo de preferencia de 5 o 6 miembros. La hidrazina alifática pura
20. correspon con ventaja a la fórmula



342220



5. en la que
 m y n significan, cada una, un número entero de valor 4 a lo sumo, sin embargo de preferencia 1, y
 p significa un número entero de valor 5 a lo sumo, sin embargo de preferencia 1.
10. Los radicales hidrocarburos alifáticos en estos compuestos de hidrazina pueden ser ramificados, pero de preferencia son no ramificados. A continuación todavía se pone de relieve aquellos compuestos de hidrazina, cuyos átomos de nitrógeno vecinos forman miembros simultáneamente de un anillo, por ejemplo el de la fórmula
- 15.

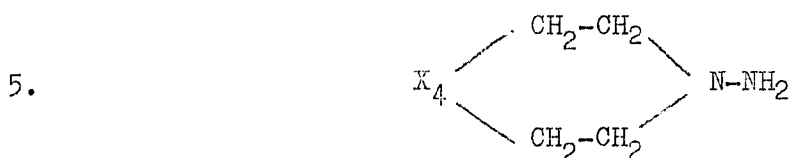


- en la que
20. r representa 3 ó 4.
- Como ejemplos se citan en particular las hidrazinas siguientes:



342220

la N,N-dimetilhidrazina,
 la N,N,N'-trietilhidrazina,
 los compuestos de la fórmula



en los que

X_4 significa $-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{O}-$ o $-\text{S}-$.

10. Asimismo se pueden utilizar simultáneamente dos o más hidrazinas.

Las sales acuosolubles de las hidrazinas, que pueden hacerse reaccionar en caso deseado en lugar de las bases libres, se derivan, por ejemplo de ácidos inorgánicos u orgánicos

15. usuales, como por ejemplo, de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido cloroacético, ácido oxálico o ácido tartárico.

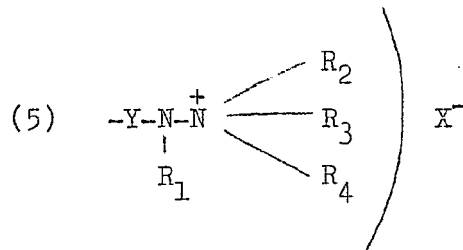
20. b) Como se cita los nuevos colorantes pueden prepararse asimismo mediante copulación de los componentes. La preparación mediante copulación, que puede entrar en consideración en los colorantes azoicos, se caracteriza, porque se



342220

copula un compuesto diazoico con un componente de copulación, de los cuales por lo menos uno debe mostrar el radical de hidrazida cuaternizada arriba citado, es decir, de preferencia el radical de la fórmula

5.

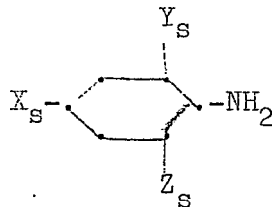


en la que

10. $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ Y y X tienen la significación indicada,

Como ejemplos de compuestos diazoicos se citan sobre todo los aromáticos, por ejemplo los de la serie naftalínica y en especial bencénica. Estos corresponden por ejemplo a la fórmula

15.



20. en la que



342220

- X_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, u grupo ciano, carbalcoxi, alcansulfónilico, de sulfonamida, fenilazo o nitro,
5. Y_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, alquílico, alcoxi, trifluorometílico, carbalcoxi o ciano,
- Z_S significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, en donde por lo menos uno de los radicales X_S o Y_S
10. significa un átomo de halógeno, un grupo nitro, carbalcoxi, ciano, alquílsulfónilico, de sulfonamida o fenilazo.

En la serie de los componentes diazoicos utilizables de la serie bencónica se citan, por ejemplo, los siguientes:

la anilina:

15. el 1-amino-3-clorobenceno,
el 1-amino-4-clorobenceno,
el 1-amino-4-bromobenceno,
el 1-amino-2-metilbenceno,
el 1-amino-3-metilbenceno,
20. el 1-amino-4-metilbenceno,
el 1-amino-2-nitrobenceno,
el 1-amino-3-nitrobenceno,
el 1-amino-4-nitrobenceno,
el 1-amino-4-cianobenceno,
25. la 1-aminobencen-3-metilsulfona,



342220

- la 1-aminobencen-4-metilsulfona,
- el 1-amino-2-clorobencen-4-metilsulfona,
- el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
- el 1-amino-4-carboetoxibenceno,
- 5. el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,5-diclorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-metil-6-clorobenceno,
- 10. el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-cian-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-cian-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno
- el 1-amino-2-metansulfonil-4-clorobenceno,
- 15. el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-fenoxi-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno,
- 20. el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
- el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
- el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
- 25. la amida dimetilica del ácido 1-amino-2,5-diclorobencen-4-sulfo-



342220

- nico,
- la amida dimetílica del ácido 1-amino-2,6-diclorobencen-4-sulfónico,
- nico,
- la amida dimetílica del ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sulfónico,
5. la amida del ácido 1-amino-2,6-dibromobencen-4-sulfónico,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno,
- el 1-amino-2,4-dician-6-clorobenceno,
- el 1-amino-2,4,6-triclorobenceno,
10. el 1-amino-2,4,6-tribromobenceno,
- la amida del ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la amida del ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- la N-metilamida del ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la N-metilamida del ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
15. la dietilamida del ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- la dietilamida del ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- el 4-aminoazobenceno,
- el 4-amino-2'-cloro-azobenceno,
- el 4-amino-2',4'-dicloro-azobenceno,
20. el 4-amino-3'-cloro-azobenceno,
- el 4-amino-2'-nitro-azobenceno,
- la 1-amino-4-nitrobencen-2-metilsulfona,
- el éster beta-metoxietílico del ácido 1-aminobencen-4-carboxílico,
- co,
25. el 4-amino-3-nitro-azobenceno



342220

- el 4-amino-3'-nitro-azobenceno,
- el 4-amino-2-metil-azobenceno,
- el 4-amino-4'-metoxi-azobenceno,
- el 4-amino-3-nitro-2'-cloro-azobenceno,
- 5. el 4-amino-3-nitro-4'-cloro-azobenceno,
- el 4-amino-3-nitro-2',4'-dicloro-azobenceno,
- el 4-amino-3-nitro-4'-metoxi-azobenceno,
- el 4-aminodifenilo,
- el éter 2-aminodifenílico o
- 10. el éter 4-aminodifenílico.

Sin embargo también pueden entrar en consideración como componentes diazoicos aminas heterocíclicas cualesquiera diazotables, que no contienen sustituyentes ácidos, acuosolubles, pero en especial las aminas, que muestran un anillo de cinco miembros heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos, sobre todo un átomo de nitrógeno y uno o dos átomos de azufre, de oxígeno o de nitrógeno como heteroátomos.

En la serie de los componentes diazoicos heterocíclicos se citan, por ejemplo, los siguientes:

- 20. el 2-aminotiazol,
- el 2-amino-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
- el 2-amino-5-cianotiazol,
- el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
- 25. el 2-amino-4-metiltiazol,



342220

- el 2-amino-4-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
- la 3-aminopiridina,
- 5. la 3-aminoquinoleína,
- el 3-aminopirazol,
- el 3-amino-1-fenilpirazol,
- el 3-aminoindazol,
- el 3-amino-1,2,4-triazol,
- 10. el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,
- el 2-aminobenzotiazol,
- el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
- el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
- 15. el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol,
- el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
- 20. el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-4-fenil-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-4-metil-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol.

En la utilización de los componentes diazoicos arriba
25. citados debe presentarse el grupo de hidrazida definido en



342220

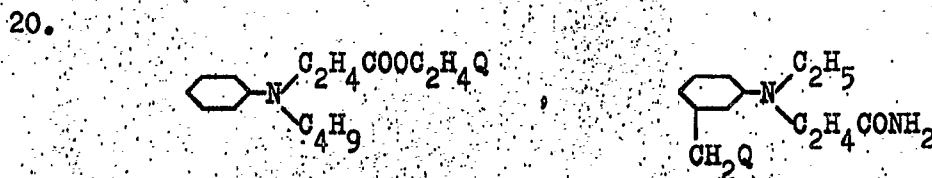
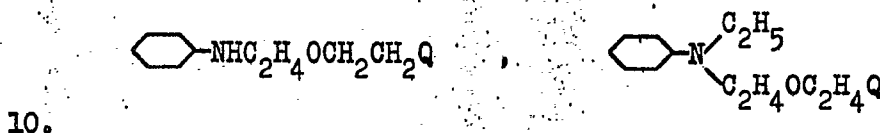
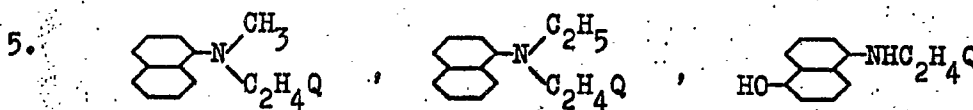
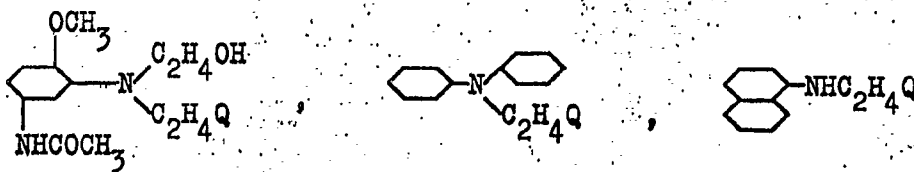
el componente de copulación en caso de que no se introduzca ulteriormente mediante condensación.

Como tales componentes de copulación se citan, por ejemplo las hidrazidas cuaternizadas del ácido antranílico,

5. N, beta-carboxietilanilina, N-etil-N-beta-carboxietilanilina, N, beta-hidroxi-etil-N-beta-carboxietilanilina, N, beta-acetoxi-etil-N-beta-carboxietilanilina, N-metil-N-beta-carboxietil-m-cloroanilina, N-etil-N-beta-carboxietil-m-cloroanilina, N-metil-N-beta-carboxietil-anilina, N-etil-N-beta-carboxietil-anilina, N-etil-
10. N-beta-carboxietil-m-toluidina, N-beta-metoxi-etil-N-beta-carboxietil-m-toluidina, N-beta-carboxietil-o-anisidina, N-beta-carboxietil-N-metil-anisidina, N-beta-carboxietil-N-beta-ciano-etil-anisidina, N-bencil-N-beta-carboxietilanilina, N-beta-ciano-etil-N-beta-carboxietilanilina, N-acetometil-N-beta-carboxietil-
15. -m-cloroanilina, N-acetometil-N-beta-carboxietil-m-metil-anilina, N-beta-ciano-etil-N-beta-carboxietil-m-toluidina, N-etil-N-carboxietil-m-acetilaminoanilina, N-beta-acetoxi-o-etil-N-carboxietil-m-acetilaminoanilina, N-beta-carboxi-o-etil-N-carboxietil-m-acetilaminoanilina, N-beta-carboxi-o-etil-N-carboxietil-m-cloroanilina, N-beta-amino-
20. carboni-etil-N-beta-carboxietilanilina, N-beta-dimetilamino-carboni-etil-N-beta-carboxietilanilina, N-beta-fenilo-etil-N-beta-carboxietilanilina y las N-carboximetilanilinas correspondientes, además por ejemplo las fórmulas siguientes, en las cuales Q significa un grupo de hidrazida cuaternizada enlazada sobre un puente -CO-:
- 25.



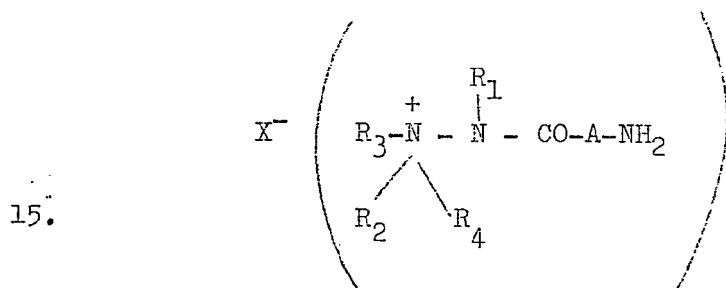
342220





además, por ejemplo, N,N,N'-trimetilhidrazida del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, N,N,N'-triethylhidrazida del ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico y N,N,N'-dimetilhidrazida del ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico.

5. Si se utiliza componentes de copulación, que no muestran grupos de hidrazida cuaternizada, el grupo debe estar presente en el componente diazoico, en el caso de que no se introduzca posteriormente mediante condensación. Como tales componentes diazoicos se citan, en especial, los amino-benceno de la fórmula
- 10.



en la que

X, R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen la significación indicada en la explicación de la fórmula (1) y

- A representa un núcleo benzenico, que puede llevar eventualmente substituyentes, como por ejemplo átomos de halógeno, grupos nitro, grupos alquílicos o alcoxi inferiores.
- 20.



342220

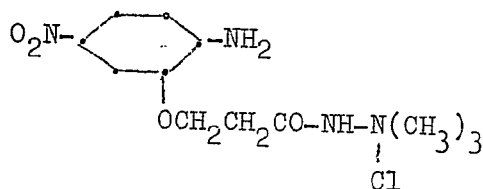
en la que

5. V_1 significa un grupo nitro, alquilsulfonílico o un grupo de sulfonamida eventualmente substituida,
 W_1 significa un radical bivalente, por ejemplo un puente -O- o -S- o un enlace directo,
 Y_1 significa un puente alquilénico o un enlace directo y
 R_1, R_2, R_3, R_4 y X tienen la significación indicada en la explicación de la fórmula (1),

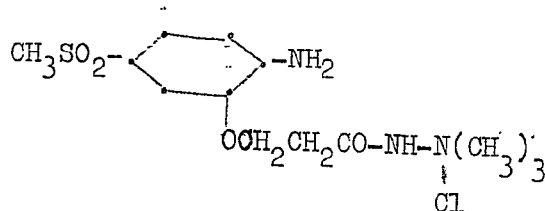
10.

y en donde el radical bencénico puede contener eventualmente otros substituyentes. Como tales componentes diazoicos se citan, por ejemplo los compuestos de las fórmulas:

15.



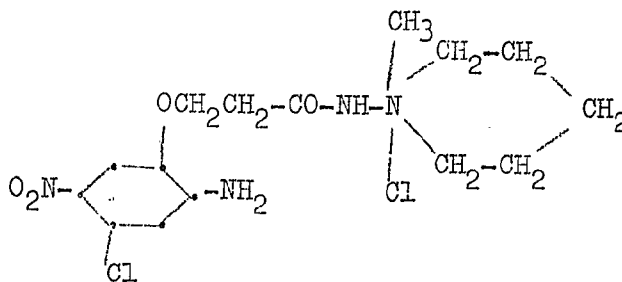
20.





342220

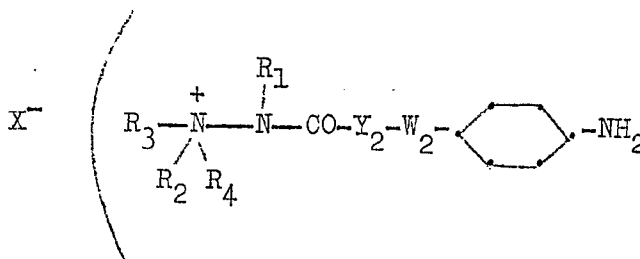
5.



10.

Además pueden entrar en consideración como componentes diazoicos, que contienen un grupo de hidrazida cuaternizada, asimismo los de la fórmula general

15.



en la que

20.

W_2 significa un radical orgánico bivalente, por ejemplo un puente $-SO_2-$, $-SO_2NR_5-$, $-CONR_5-$ o $-COO-$,

Y_2 significa un puente alquilénico,

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y X tienen la significación indicada en la explicación de la fórmula (1) y

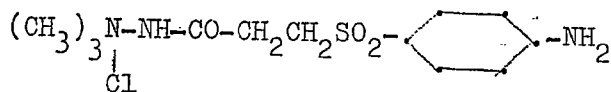
R_5 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, cicloalquílico, aralquílico o arílico.

25.

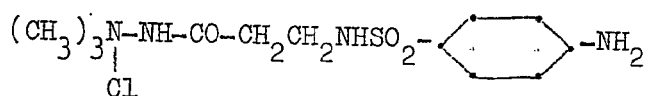
Como tales componentes diazoicos se citan, por ejemplo:



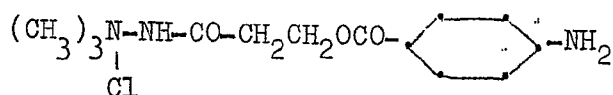
342220



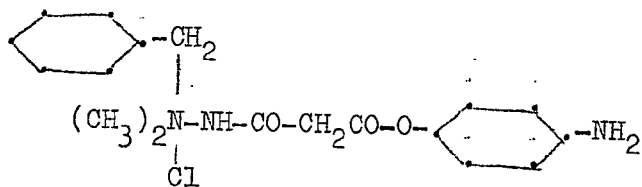
5.



10.

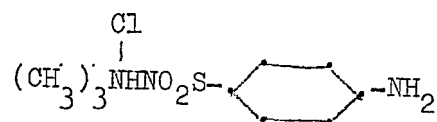


15.



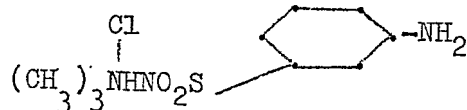
Como componentes diazoicos de la serie bencénica se citan además los compuestos de las fórmulas

20.



o

25.



342220



Como componentes diazoicos de la serie naftalínica, que contienen un grupo de hidrazida cuaternizada, pueden entrar en consideración, por ejemplo, hidrazidas cuaternizadas del ácido 2-aminonaftalín-3-carboxílico.

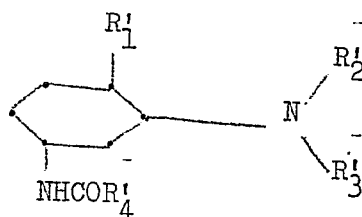
5. Como componentes de copulación se utiliza componentes azoicos cualesquiera, por ejemplo los de la serie bencénica o naftalínica o de la serie de los componentes azoicos heterocíclicos. Además de los componentes azoicos de la serie bencénica se citan los fenolos, como p-cresol, en especial los aminobencenos, por ejemplo anilina, 3-metil-anilina, 2-metoxi-5-metil-anilina, 3-acetil-amino-1-aminobenceno, N-metil-anilina, N-beta-hidroxi-etil-anilina, N-beta-metoxi-etil-anilina, N-beta-cianoetil-anilina, N-beta-cloroetil-anilina, dimetil-anilina, dietil-anilina, N-metil-N-benzil-anilina, N-n-butyl-N-beta-cloroetil-anilina, N-metil-N-beta-cianoetil-anilina, N-metil-N-beta-hidroxi-etil-anilina, N-etil-N-beta-cloroetil-anilina, N-metil-N-beta-acetoxi-etil-anilina, N-etil-N-beta-metoxi-etil-anilina, N-beta-cianoetil-N-beta-cloroetil-anilina, N-cianoetil-N-acetoxi-etil-anilina, N,N-di-alfa-hidroxi-etil-anilina,
10. N,N-di-beta-acetoxi-etil-anilina, N-etil-N,2-hidroxi-3-cloropropil-anilina, N,N-di-beta-cianoetil-anilina, N,N-di-beta-cianoetil-3-metil-anilina, N-beta'-cianoetil-N-beta"-hidroxi-etil-3-cloroanilina, N,N-di-beta-cianoetil-3-metoxianilina, N,N-dimetil-3-acetil-amino-anilina, N-etil-N-beta-cianoetil-3-acetil-aminoanilina,
15. N,N-di-beta-cianoetil-2-metoxi-5-acetil-aminoanilina, N-metil-N-fenacil-anilina, N-beta-cianoetil-2-cloroanilina,
- 20.
- 25.



342220

N,N-dietyl-3-trifluormetilaniлина, N-etil-N-fenilaniлина, difenilamina, N-metildifenilamina, N-metil-4-etoxidifenilamina o N-fenilmorfolina, además, por ejemplo, aminas de la fórmula

5.



10.

en la que

R_1' significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o alcoxi,

R_2' significa un grupo cianalcoxialquílico,

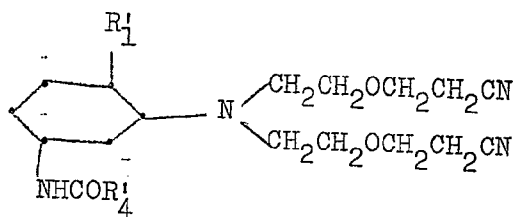
15. R_3' significa un átomo de hidrógeno, un grupo cianoalcoxialquílico o un grupo aciloxialquílico y

R_4' significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, cicloalquílico o alcoxi o eventualmente substituido o un radical fenílico,

20.

y en especial las de la fórmula

25.



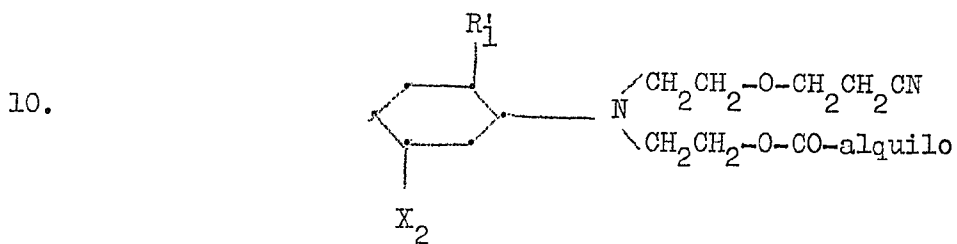


342220

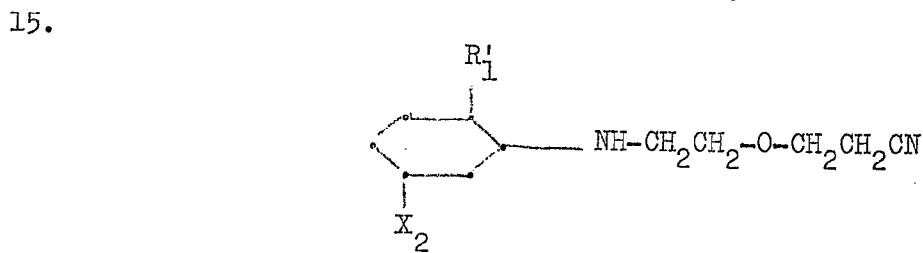
en la que

R'_1 y R'_4 tienen la significación indicada.

5. Se obtienen asimismo resultados en especial valiosos con componentes azoicos de las fórmulas



y



20. en las que

R'_1 tiene la significación indicada y

X_2 significa un grupo acilamino, y

en donde

25. alquilo significa, por ejemplo, un grupo metílico, etílico o propílico.

Como tales se citan por ejemplo los componentes azoicos siguientes:



342220

- En la serie de los componentes azoicos de la serie naftalínica se citan además de los naftoles, por ejemplo, la 1-naftilamina o la 2-naftilamina, así como la 2-fenilamino naftalina, la 1-dimetilaminonaftalina o la 2-etilaminonaftalina, además la amida del ácido 2-aminonaftalín-3-carboxílico, la anilida del ácido 2-amino-naftalin-3-carboxílico, la N-metilamida del ácido 2-aminonaftalín-3-carboxílico, la bencilamida del ácido 2-aminonaftalín-3-carboxílico, el éster metílico del ácido 2-aminonaftalín-3-carboxílico, el éster butílico del ácido 2-aminonaftalín-3-carboxílico, el éster beta-oxietílico del ácido 2-aminonaftalín-3-carboxílico, el éster fenílico del ácido 2-aminonaftalín-3-carboxílico. En la serie de los componentes azoicos heterocíclicos se citan por ejemplo los indoles, como el 2-metilindol, 2,5-dimetilindol, el 2,4-dimetil-7-metoxiindol, el 2-fenil-5-etoxiindol, el 2-metil-5-etoxiindol, el 2-metil-5-cloroindol, el 2-metil-6-cloroindol, el 1,2-dimetilindol, el 1-metil-2-fenilindol, el 2-metil-5-nitroindol, el 2-metil-5-cianoindol, el 2-metil-7-cloroindol, el 2-metil-5-fluorindol, el 2-metil-5-bromoindol, el 2-metil-5,7-dicloroindol o el 2-fenilindol, el 1-cianoetil-2,6-dimetilindol, además los pirazoles, como por ejemplo el 1-fenil-5-aminopirazol o la 3-metil-pirazolona-5 o la 1-fenil-3-metil-pirazolona-5, la 1,3-dimetil-pirazolona-5, la 1-butil-3-metil-pirazolona-5, la 1-oxietil-3-metil-pirazolona-5, la 1-cianoetil-3-metilpirazolona-5, la 1-(o-clorofenil)-3-metil-pirazolona-5, la 3-carbometoxi-pirazolona-5, las quinolcinas, como la 1-metil-4-



342220

hidroxiquinolona-2 o la N-etil-3-oxi-7-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinoleina o las pirimidinas, como el ácido barbitúrico, así como la 1,3-indandiona, la 1,8-naftindandiona o el dimedón.

5. En lugar de un componente diazoico único, puede utilizarse asimismo una mezcla de dos o más de los componentes diazoicos según la invención y en lugar de un componente azoico único una mezcla de dos o más de los componentes azoicos según la invención.

10. La diazoación de los componentes diazoicos citados puede efectuarse según métodos de por sí conocidos, por ejemplo, con ayuda de ácido mineral, en especial ácido clorhídrico, y nitrito sódico o por ejemplo, con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

15. La copulación puede realizarse en especial en una forma de por sí conocida, por ejemplo en agente desde neutro a ácido eventualmente en presencia de acetato sódico o similares, sustancias tampón o catalizadores que influyen la velocidad de copulación, como por ejemplo piridina o bien sus sales.

20. La preparación de los componentes diazoicos o bien de copulación utilizados como materiales de partida, que contienen el grupo de hidrazida definido se realiza además mediante reacción de los componentes de copulación o bien diazoicos correspondientes que muestran un grupo de ácido o bien un derivado en especial un grupo de éster de ácido con hidrazinas análogamente como se explicó anteriormente en la preparación

25.



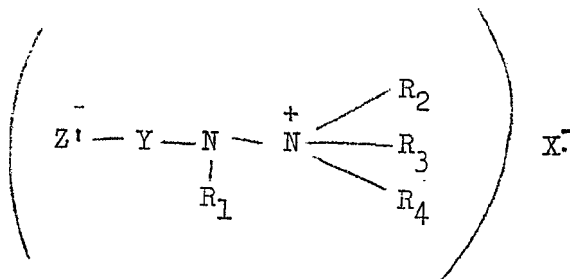
342220

de las hidrazidas de ácido de colorante, y a continuación cuaternización.

c) Por último pueden prepararse los nuevos colorantes asimismo mediante condensación. La preparación mediante condensación se caracteriza porque un compuesto de la fórmula

5.

10.



en la que

15.

20.

R_1, R_2, R_3, X e Y tienen la significación indicada y Z' representa un átomo apto para reacción sobre un miembro de puente, por ejemplo enlazado sobre un grupo alquílico o un grupo apto para reacción como por ejemplo un átomo de halógeno, un grupo sulfato, un grupo amino, un grupo de cloruro de ácido carboxílico o de ácido sulfónico,

se hace reaccionar con un compuesto $A'-Z''$

en donde

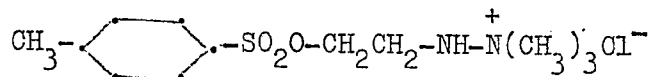
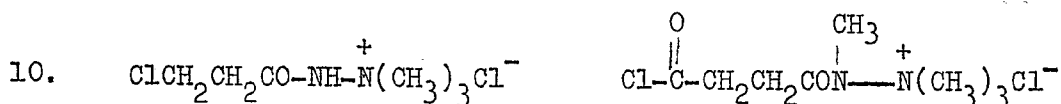
25.

A' representa un radical de colorante y Z'' significa un átomo apto para reacción o un grupo apto para reacción, que puede reaccionar con Z' .

342220



Así se puede hacer reaccionar, por ejemplo, un cloruro de ácido carboxílico o de ácido sulfónico de colorante con un compuesto, que contiene un grupo de hidrazida de ácido cuaternizada y un grupo amino acilable, por ejemplo con hidrazida N,N-dimetílica del ácido gamma-amino-propiónico cuaternizada, o se puede hacer reaccionar colorantes, que contienen un grupo amino, por ejemplo con compuestos de las fórmulas



15.

Tales reacciones se realizan convenientemente en un disolvente neutro, por ejemplo en clorobenceno, alcoholes o mezclas acuosas de alcohol o dimetilformamida, o también sin disolvente, convenientemente a temperatura elevada en un exceso del compuesto de hidrazida y eventualmente bajo adición de catalizadores, por ejemplo NaJ.

20.

En caso de que sea necesario, se efectúa la purificación de las sales de colorante convenientemente mediante disolución en agua, con lo cual puede filtrarse como residuo insoluble, todo lo más el colorante de partida no reaccionado.

25.



342220

De la solución acuosa puede separarse de nuevo el colorante mediante adición de sales acuosolubles, por ejemplo de cloruro sódico.

- Los colorantes cuaternizados obtenidos según el
5. procedimiento, contienen como anión, de preferencia el radical de un ácido fuerte, por ejemplo el ácido sulfúrico, o sus semiésteres, o un ácido arilsulfónico o un ión de halógeno. Los aniones citados introducidos en la molécula de colorante según el procedimiento, se pueden asimismo substituir mediante
 10. aniones de otros ácidos inorgánicos, por ejemplo del ácido fosfórico, del ácido sulfúrico o de ácidos orgánicos, como por ejemplo, del ácido fórmico, del ácido láctico o del ácido tartárico; en casos deseados también se pueden utilizar las bases libres. Las sales de colorante pueden utilizarse asimis-
 15. mo en forma de sales dobles, por ejemplo con haluros de los elementos del segundo grupo del sistema periódico, en especial cloruro de zinc o de cadmio.

- Los colorantes o bien sales de colorante obtenidos según la invención con un grupo de hidrazida cuaternizada, son
20. apropiados para teñir y estampar fibras totalmente sintéticas diferentes, como por ejemplo fibras de cloruro polivinílico, de poliamidas o de poliuretano, además fibras de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo fibras de tereftalato de polietileno, pero en especial de material
 25. fibroso de poliacrilonitrilo o fibras de cianuro polivinilidónico (darvan). Entre las fibras de poliacrilonitrilo se com-



342220

- prenden sobre todo los polímeros, que contienen más del 80 %, por ejemplo del 80 al 95 % de acrilonitrilo; contienen además del 5 al 20 % de acetato vinílico, vinilpiridina, cloruro vinílico, cloruro vinilidénico, ácido acrílico, éster del ácido acrílico, ácido metacrílico, éster del ácido metacrílico, etc.
5. Estos productos se venden, por ejemplo, bajo las siguientes marcas: "Acrilan 1656" (The Chemstrand Corporation, Decatur, Alabama, USA), "Acrilan 41" (The Chemstrand Corporation), "Creslan" (American Cyanamid Company), "Orlon 44" (Du Pont),
10. "Crylor HH" (Soc. Rhodiacéta SA, Francia), "Leacril N" (Applicazioni Chimice Società per Azioni, Italia), "Dynel" (Union Carbide Chem. Corp.), "Exlan" (Japan Exlan Industry, Co., Japón), "Vonncl" (Mitsubishi, Japón), "Vorel" (Tennessee Eastman, USA), "Zefran" (Dow Chemical, USA), "Wolcrylon" (Filmfabrik Agfa, Wolfen), "Ssaniw" (Rusia) y también "Orlon 42", "Dralon", "Courtel-
le" etc.

- En estas fibras, que pueden teñirse asimismo en mezcla entre sí, se obtienen con los nuevos colorantes, tintaciones intensas e iguales con buena solidez a la luz y buena solidez general, en especial buena solidez al lavado, al sudor, al sublimado, al arrugado, al decatizado, al planchado, al rocco, al carbonizado, al agua, al agua de mar, a la limpieza en seco, al sobreteñido y a los disolventes. Los nuevos colorantes según la invención tienen asimismo una buena estabilidad en una amplia zona de p_H , una buena afinidad, por ejemplo en soluciones
- 20.
- 25.

342220



acuosas de valores de P_H diferentes y una buena solidez al des-
crutado. Además los nuevos colorantes muestran en general una
buena reserva a la lana y otras fibras de poliamida naturales.

- Los colorantes cuaternizados, acuosolubles son
5. en general poco sensibles electrolíticamente y muestran por ejemplo una buena solubilidad en agua o disolventes polares. La tinción con los colorantes cuaternizados, acuosolubles se realiza en general en medio acuoso, neutro o ácido, a temperatura hirviendo bajo presión atmosférica o en recipiente cerrado bajo temperatura elevada y presión elevada. Los igualadores usuales en el mercado no estorban, pero sin embargo no son necesarios.

- Los colorantes indicados son apropiados sobre todo asimismo para la tinción en tricomía, además son utilizables
15. con ventaja por su estabilidad en la hidrólisis para la tinción a temperatura alta y para el teñido en presencia de lana. Asimismo puede utilizarse para el estampado sobre el material fibroso. Para este objeto se utiliza por ejemplo una pasta de estampar, que contiene el colorante junto con las materias
 20. auxiliares usuales en la estampación. Además también son apropiados para la tinción en masa de productos de polimerización de acrilonitrilo, como también de otras masas plásticas, eventualmente disueltas, en matices sólidos a la luz y al lavado, además para la tinción de pinturas al óleo o barnices, o
 25. finalmente asimismo para la tinción de algodón, en especial de algodón macerado de celulosa, celulosa regenerada o de papel.



342220

- Los presentes colorantes también pueden aplicarse por estampado en lugar de por inclinación según el procedimiento indicado. Para este objeto se utiliza, por ejemplo, un colorante para el estampado, que contiene junto a los agentes auxiliares usuales en la estampación, como humectantes o espesantes, al colorante finamente disperso, eventualmente en mezcla con uno de los colorantes para algodón arriba citados, eventualmente en presencia de urca y/o de un agente ligador de ácido.
- 5.
- Según el procedimiento indicado se obtienen tinciones y estampados fuertes de solidez característica, en especial buena solidez a la luz, a la sublimación, al decatado, al lavado y al agua de cloro. Otra ventaja consiste en la buena reserva a la lana y al algodón de los colorantes a utilizar según el procedimiento.
- 10.
- En los ejemplos siguientes, las partes significan, mientras no se indique lo contrario, partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso y las temperaturas se indican en grados Celsius.
- 15.
- E J E M P L O 1
- 22,1 partes de éster etílico del ácido beta-N-etilanilpropiónico y 12 partes de N,N-dimetilhidrazina se calientan a 150° durante unas 12 horas en un tubo cerrado a fusión. El producto reaccional se destila a aproximadamente
- 20.
- 25.



342220

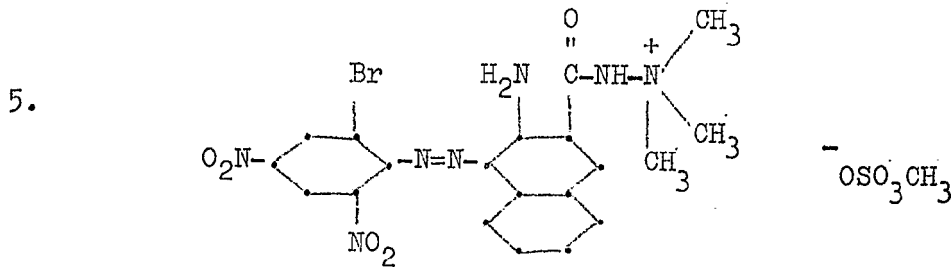
E J E M P L O 2

5. A una solución de 18 partes de hidrazina N,N-dimetílica en 30 partes de benceno seco se adicionan en forma de porciones de 10 a 20^o, 25,2 partes de éster (2-N-beta-cianoetilánilin)-etílico del ácido clorofórmico y la mezcla se agita durante 24 horas. La suspensión se filtra y lo filtrado se concentra en vacío. El residuo se utiliza directamente para la copulación.
10. Una solución diazoica de 17,2 partes de 2-cloro-4-nitroanilina se copula de 0 a 5^o con una solución de 27,6 partes del producto reaccional arriba obtenido en 100 partes de alcohol. La mezcla de copulación se agita de 0 a 5^o durante una hora y luego se regula a un p_H de 7 con solución de hidróxido sódico. El colorante precipitado se succiona, se lava con agua y se seca.
15. 13,8 partes del producto seco se disuelven en 70 partes de clorobenceno caliente, y se adiciona a gotas a unos 95^o, una solución de 5,7 partes de sulfato dimetílico en 20 partes de clorobenceno. La mezcla se agita a 95^o durante 3 horas y luego se enfría. El producto precipitado se filtra, se disuelve caliente en agua, se clarifica y de lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula
- 20.



342220

El colorante acuosoluble de la fórmula



10. forma un polvo oscuro, que tiñe fibras de poliacrilonitrilo en bellos tonos violeta con muy buena solidez.

E J E M P L O 4

15. A una solución de 36 partes de hidrazina N,N-dimetílica en 350 partes de piridina seca se introducen en forma de porciones de 0 a 5°, 92,8 partes de cloruro de p-Nitrobenzoilo y la mezcla se agita a continuación durante 18 horas a temperatura ambiente. La piridina se destila en vacío y el residuo se regula a un pH de 7 con solución de carbonato sódico. El producto precipitado se suscciona, se lava con agua y recristaliza en alcohol. La hidrazida N,N-dimetílica del ácido p-nitrobonzoico funde de 150 a 151°. El análisis elemental da la siguiente composición en porcentaje:

20.

25. C 51,4% H 5,2% N 20,2%

frente a los valores calculados para la fórmula C₉H₁₁N₃O₃ de



C 51,7% H 5,3% N 20,1%.

5. 62,7 partes de hidrazida del ácido N,N-dimetílico del ácido p-nitrobenzoico se disuelven en 600 partes de alcohol y se hidrogena con níquel Raney como catalizador y agua. Tras finalizar la hidrogenación se separa el catalizador por filtración y la solución se concentra en vacío.
10. 5,37 partes de la hidrazida N,N-dimetilica del ácido p-aminobenzoico se disuelven en 18 partes de ácido clorhídrico concentrado y 60 partes de agua y se diazoa de 0 a 5° con 7,5 partes en volumen de solución de nitrito sódico 4n. La solución diazoica se copula con una solución alcohólica de 5,22 partes de N-ctil-N-cianoetilaminilina y se agita durante 2 horas. La mezcla de copulación se regula neutro congo con acetato sódico y se agita durante la noche. Luego se regula la mezcla a un p_H de 7 con solución de hidróxido sódico. El producto precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.
15. 9,1 partes del producto seco se disuelven en 60 partes de nitrobenzenceno caliente, y se adiciona a gotas a unos 95° una solución de 4,73 partes de sulfato dimetílico en 20 partes de nitrobenzenceno. La mezcla se agita durante 3 horas a 95° y luego se enfría. El producto precipitado se filtra, se disuelve caliente en agua, se filtra por clarificación y de lo filtrado se separa por sales el colorante
20. de la fórmula
- 25.

TABLA I

342220



5.

10.

15.

20.

25.

30.

	I	II	III	IV
1				rojo violeta
2		"	"	burdeos
3		"	"	pardo
4		"	(CH3)2SO4	azul
5			C2H5Br	escarlata
6		"	C4H9Br	escarlata


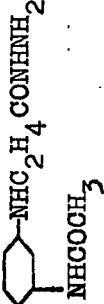
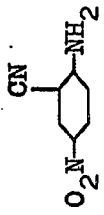
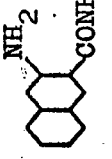
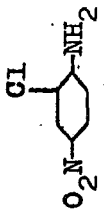
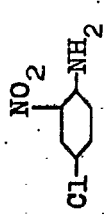
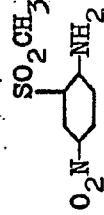
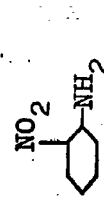
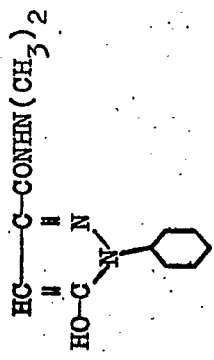
342220



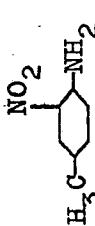

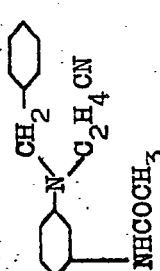
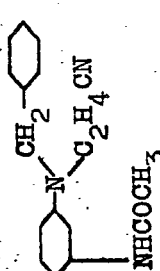
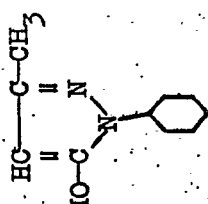
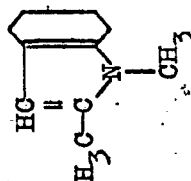
	I	II	III	IV
12			(CH ₃) ₂ SO ₄	rojo
13			"	anaranjado
14			"	rojo
15		"	"	pardo
16			"	escarlata
17		"	"	rojo

342220



20.	25.	20.	15.	10.	5.
I	II	III	IV		
18			(CH ₃) ₂ SO ₄	rojo	
19			"	rojo violeta	
20		"	"	rubí	
21		"	"	rojo	
22		"	"	rojo violeta	
23			"	amarillo	



24	I 		5.	IV
25	I 	II  	(CH ₃) ₂ SO ₄	amarillo
26	"	II 	"	amarillo
27	"	II 	"	"

342220



30.			I	<p>28 <chem>(CH3)2NHNOCc1ccc(N)cc1</chem></p> <p>29 <chem>(C2H5)2NHNOCc1ccc(N)cc1</chem></p> <p>30 <chem>(C3H7)2NHNOCc1ccc(N)cc1</chem></p> <p>31 <chem>CCN(CC)C(=O)Nc1ccc(N)cc1</chem></p> <p>32 <chem>CCN(CC)C(=O)Nc1ccc(N)cc1</chem></p> <p>33 <chem>CCN(C)C(=O)Nc1ccc(N)cc1</chem></p> <p>34 <chem>CCS(=O)(=O)c1ccc(N)cc1Cl</chem></p>	II	<p><chem>Nc1ccc2ccccc12</chem></p> <p><chem>CCN(CC)C#N</chem></p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p> <p><chem>Nc1ccc2ccccc12C(=O)NCC</chem></p>	III	<p><chem>(CH3)2SO4</chem></p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p>	IV	<p>rojo</p> <p>pardo</p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p> <p>"</p>	5.
10.											
15.											
20.											
25.											
30.											

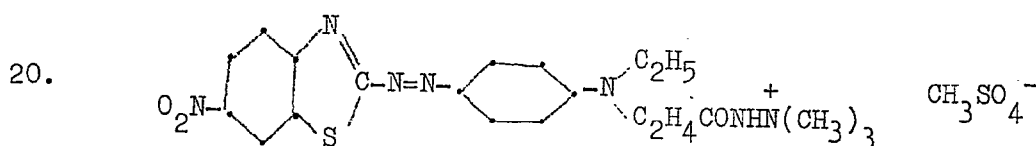


342220

E J E M P L O 5

5. 23,5 partes de hidrazida N,N-dimetílica del ácido beta-N-etilanilinopropiónico se disuelven en 30 partes de clorobenceno caliente, y se adiciona a gotas a unos 90° una solución de 14 partes de sulfato dimetílico en 20 partes de clorobenceno. La mezcla se agita durante unas 3 horas a 95° y luego se enfría. El producto precipitado se separa, se lava con éter de petróleo y se seca.

10. 4,9 partes de 2-amino-6-nitrobenzotiazol se diazoan y se copula de 0 a 5° con una solución de 9 partes de metasulfato de hidrazida N,N,N-trimetílica del ácido beta-N-etilanilinopropiónico en 50 partes de alcohol. La mezcla de copulación se agita durante 2 horas y precipita por sales con sulfato amónico. El producto precipitado se filtra, se disuelve caliente en agua, se filtra por clarificación y de lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula



se filtra y se seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos violetas de solidez característica.



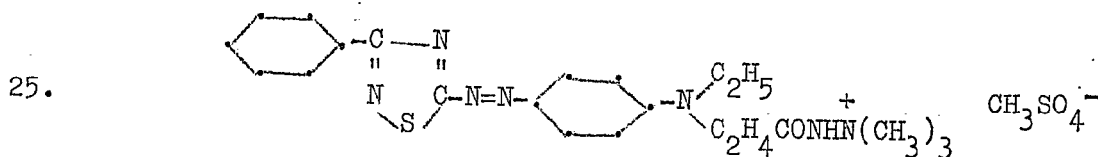
342220

E J E M P L O 6

5. 22,1 partes de éster etílico del ácido beta-N-etilanilinopropiónico y 8 partes de hidrato de hidrazina, se agitan a 100° durante 8 horas. La mezcla se enfría y se deslíe con cloroformo. La solución clorofórmica se lava con solución de cloruro sódico al 10% y luego se concentra.

10. 20,7 partes de hidrazida del ácido beta-N-etilani-
linopropiónico obtenida se dispersan en 50 partes de agua y se adicionan 30 partes de bicarbonato sódico. Se adiciona a gotas de 10 a 15° 32 partes en volumen de sulfato dimetílico y se agitan durante 2 horas. A continuación la mezcla se calienta de 50 a 60° y se agita durante 3 horas. La solución se utiliza de nuevo.

15. 17,7 partes de 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol se diazoan y se copula de 0 a 5° con la solución arriba obtenida de metosulfato de hidrazida N,N,N-trimetilica del ácido beta-N-etilanilinopropiónico. La mezcla de copulación se agita durante 5 horas de 0 a 5° y se precipita por sales con sulfato amónico. El producto precipitado se filtra, se disuelve
20. caliente en agua, se filtra por clarificación y de lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula .





342220

se filtra y se seca. Tíñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos rojos de solidez sobresaliente.

5. En la Tabla 2 se relaciona una serie de otros colorantes, que se obtienen, cuando se diazoa los componentes diazoicos indicados en la columna I y se copula con los componentes de copulación relacionados en la columna II. En la columna III se indican las tinciones obtenidas con los colorantes sobre fibras de poliacrilonitrilo.



342220

TABLA II

	I	II	III
1			rojo violeta
5.	2	"	"
	3	"	azul
10.	4	"	"
	5	"	"
15.	6	"	rojo
20.	7	"	violeta
	8	"	rojo violeta



342220

	I	II	III
9			rojo azulado
5. 10		"	violeta
10. 11			rojo
12		"	rojo violeta
15. 13		"	burdeos
14			rubi
20. 15		"	rojo
25. 16			azul rojizo

342220



	I	II	III
5. 17			azul
18	"		"
10. 19		"	violeta
20	"		rubi
15. 21			escarlata
20. 22			violeta
25. 23		"	rojo violeta
24			violeta



342220

	I	II	III
5.			rojo violeta
		"	rubi
10.		"	rojo
		"	rojo violeta
15.			



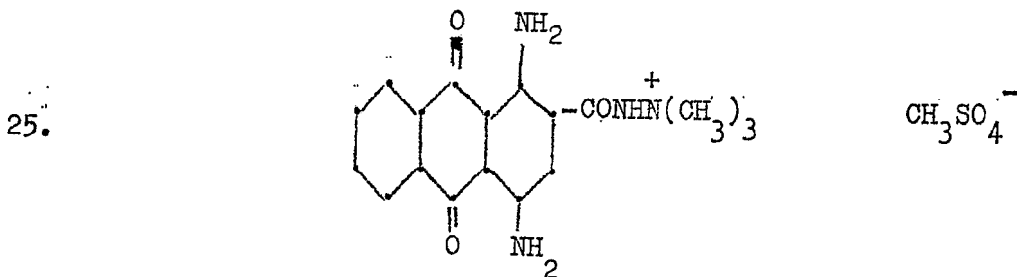
E J E M P L O 7

342220

5. 16,5 partes de cloruro del ácido 1-amino-4-nitroantraquinon-2-carboxílico se introducen en forma de porciones en una solución de 3,6 partes de hidrazina N,N-dimetílica en 150 partes de piridina y se agita durante 24 horas. La piridina se concentra en vacío, y el residuo se neutraliza con solución de bicarbonato potásico. La hidrazida precipitada se filtra, se lava con agua y se seca.

10. 7,1 partes de hidrazida dimetílica del ácido 1-amino-4-nitroantraquinon-2-carboxílico se disuelven en 250 partes de dimetilformamida, se hidrogena con níquel Raney como catalizador e hidrógeno. El catalizador se separa por filtración y la dimetilformamida se destila on vacío. El residuo se trata con agua, se deslíe, se filtra y se seca.

15. 6,5 partes del producto seco se disuelven en 85 partes de nitrobencono caliente, y se adiciona a gotas a unos 90° una solución de 3 partes de sulfato dimetílico en 10 partes de nitrobencono. La mezcla se agita durante 3 horas a 95° y luego se enfría. El producto precipitado se filtra, se disuelve caliente en agua, se filtra por clarificación y de lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula





342220

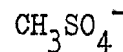
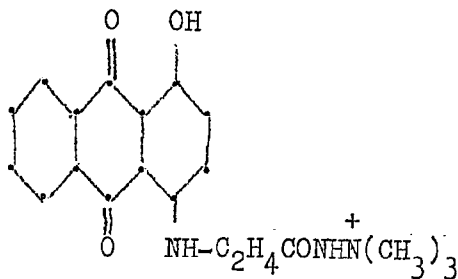
se filtra y se seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos azules de muy buena solidez.

E J E M P L O 8

5. 6,5 partes de 1-hidroxi-4-carbometoxietilaminoandraqüinona se disuelven en 20 partes de piridina. Se adiciona a gotas a 70°, 2,1 partes de hidrato de hidrazina y se agita a 100° durante 24 horas. La mezcla se enfría y se deslíe con solución de cloruro sódico al 10%. El producto precipitado se filtra y seca.
10. 4,9 partes de hidrazida del ácido beta-4-hidroxi-1-antraquinonilaminopropiónico arriba obtenida se disuelven en 100 partes de nitrobenceno caliente y se adiciona a temperatura ambiente 4,5 partes de bicarbonato sódico y 4,8 partes en volumen de sulfato dimetílico. La mezcla reaccional se agita durante 3 horas a temperatura ambiente y luego durante 8 horas a 55°. Tras acidulado con ácido acético se elimina el nitrobenceno mediante destilación de vapor de agua, el residuo se disuelve en agua hirviente y se filtra por clarificación. De lo filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula.
- 15.
- 20.



342220



5.

se filtra y se seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos violeta de solidez sobresaliente.

10.

En la Tabla 3 se relaciona una serie de otros colorantes, que se obtienen, cuando se cuaterniza los productos intermedios de colorante indicados en la columna I con los agentes de alquilación relacionados en la columna II. En la columna III se indica la tinción obtenida con los colorantes sobre fibras de poliacrilonitrilo.

15.



342220

TABLA III

	I	II	III
1		$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	azul verdoso
5.			
2		"	"
10.			
3		"	violeta.
15.			
4		"	azul
20.			

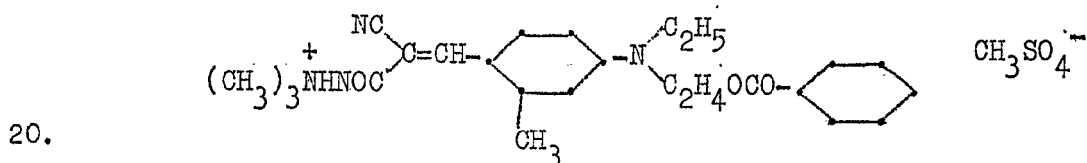


342220

EJEMPLO 9

5. 9,3 partes de éster del ácido 4-N-etil-N-(2'-hidroxietil)-amino-2-metilbenzaldehydobenzóico, 4,2 partes de hidrazida dimetílica del ácido cianacético, 0,3 partes de piperidina y 15 partes de alcohol metílico se hierven bajo reflujo durante 4 horas. La mezcla reaccional se enfría, se trata con agua y el producto precipitado se filtra, se lava con agua y se seca.

10. 8,4 partes del producto seco se disuelven en 20 partes de clorobenceno caliente, y se adiciona a gotas a 90° una solución de 3,7 partes de sulfato dimetílico en 10 partes de clorobenceno. La mezcla se agita durante 3 horas a 95° y luego se enfría. El producto precipitado se filtra, se disuelve caliente en agua, se filtra por clarificación y de lo
15. filtrado precipita por sales el colorante de la fórmula



se filtra y se seca. Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos amarillo verdosos de buena solidez.

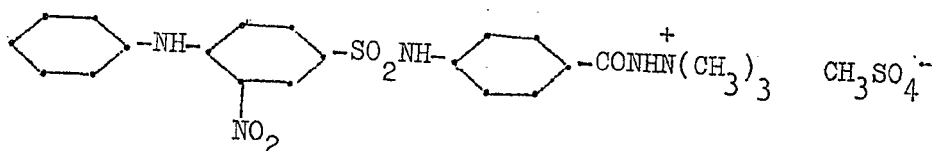


342220

E J E M P L O 10

5. 25,6 partes de sulfocloruro 4-cloro-3-nitrobencénico, 18 partes de hidrazida dimetílica del ácido p-aminobenzoico y 80 partes de acetona se agitan a unos 40°. El ácido clorhídrico que se libera se neutraliza mediante adición de bicarbonato potásico. Tras finalizar la condensación, la mezcla se deslíe con agua y el producto precipitado se filtra. La torta del filtro se hierve bajo reflujo durante 24 horas con 10,2 partes de anilina, 10 partes de carbonato cálcico y 200 partes de alcohol. La mezcla se filtra caliente, y el residuo del filtro se lava con alcohol caliente. Lo filtrado se concentra hasta que se separa por cristalización el producto.
- 10.
15. 45,5 partes del producto arriba citado se cuaternizan durante 3 horas de 90 a 95° en solución de nitrobenzenc con 14 partes de sulfato dimetílico. La mezcla se elabora como se describe en el ejemplo 4. Se obtiene el colorante de la fórmula

20.



25. que tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonos amarillos de muy buena solidez.



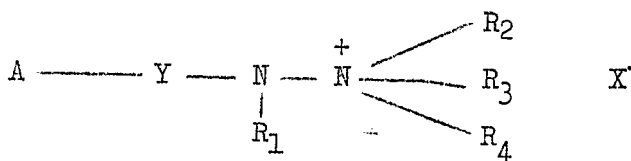
342220

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núm. 9189/66 del 24 de Junio de 1.966 y núm. 7079/67 del 19 de Mayo de 1.967, existiendo en ellas unidad de invención.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes cuaternarios acuosolubles de la fórmula

10.



15.

en la que

A significa el radical de un colorante exento de grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico,

Y significa un puente $-\text{SO}_2-$ o sobre todo un puente $-\text{CO}-$,

20.

R_1 significa un radical alquílico de peso molecular inferior o de preferencia un átomo de hidrógeno,

342220

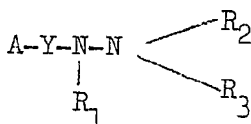


R_2 , R_3 y R_4 significan radicales aralquílicos o radicales alquílicos de peso molecular inferior, de preferencia radicales metílicos, y
 X significa un anión,

5. y en donde R_1 puede formar con R_2 y los dos N o R_2 con R_3 y/o R_4 y N asimismo un anillo, caracterizado, porque

a) se hace reaccionar colorantes de la fórmula

10.



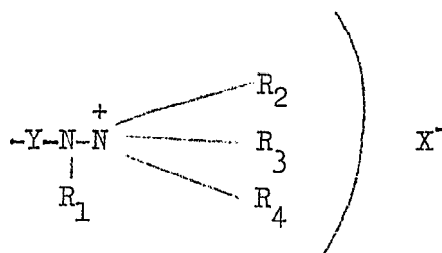
en la que

15. A , Y , R_1 , R_2 y R_3 tienen la significación indicada, con compuestos de la fórmula R_4X en donde X tiene la significación indicada y R_4 representa un radical alquílico, aralquílico o cicloalquílico, o porque

20. b) se copula un compuesto diazoico con un componente de copulación, de los cuales por lo menos uno debe mostrar el radical de hidrazida cuaternizada arriba citado, es decir de preferencia el radical de la fórmula



342220



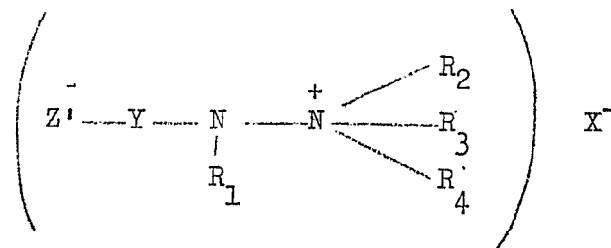
5.

en la que

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{Y}$ y X tienen la significación indicada, o porque

c) se hace reaccionar un compuesto de la fórmula

10.



15.

en la que

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{X}$ e Y tienen la significación indicada y

Z' representa un átomo apto para reacción enlazado sobre un miembro de puente, por ejemplo

20.

sobre un grupo alquílico o un grupo apto para reacción, por ejemplo un átomo de halógeno, un grupo sulfato, un grupo amino, un grupo de cloruro de ácido carboxílico o de ácido sulfónico, etc.,

25.

con un compuesto $\text{A}'\text{-Z}''$, en donde A' representa un radical de



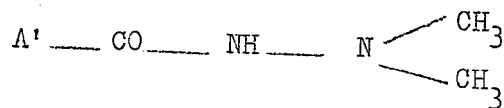
342220

colorante y Z'' un átomo apto para reacción o un grupo apto para reacción, que pueda reaccionar con Z'.

5. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado, porque R₁ significa hidrógeno y R₂, R₃ y R₄ metilo.

3. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se hace reaccionar colorantes de la fórmula

10.



con compuestos de la fórmula (CH₃)₂N⁺X⁻, en donde A' significa el radical de un colorante antraquinónico o azoico y X significa un anión.

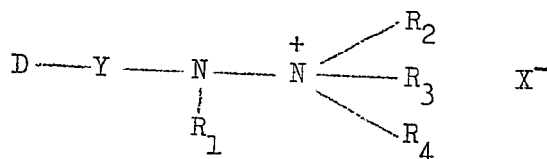
15.

4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque X significa -Cl, -Br, -J, =SO₄, -SO₃-alquilo, -SO₃-arilo, -SO₃-O-alquilo o -SO₃-O-arilo.

20.

5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se diazoa un compuesto de la fórmula

25.





342220

en la que

D significa el radical de una amina diazoable de la serie bencénica o de la serie heterocíclica e

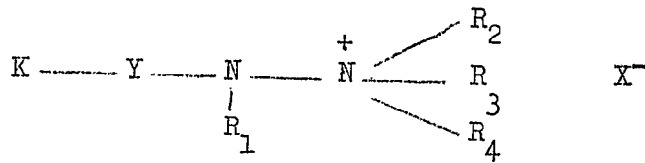
Y, R₁, R₂, R₃, R₄ y X tienen la significación indicada,

5.

y se copula con un componente de copulación.

6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque un compuesto de la fórmula

10.



en la que

15. K significa el radical de un componente de copulación de la serie bencénica o naftalínica e

Y, R₁, R₂, R₃, R₄ y X tienen la significación indicada,

se copula con un compuesto diazoico.

20.

7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque se utiliza componentes diazoicos o bien de copulación de las fórmulas indicadas, en donde R₁ significa hidrógeno y R₂, R₃ y R₄ significan metilo.

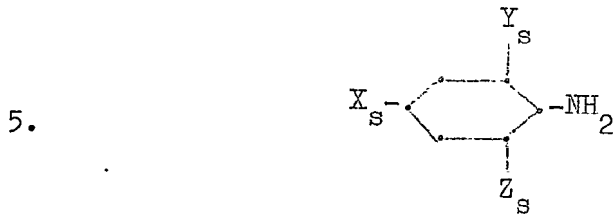
25.

8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se copula el compuesto diazoico

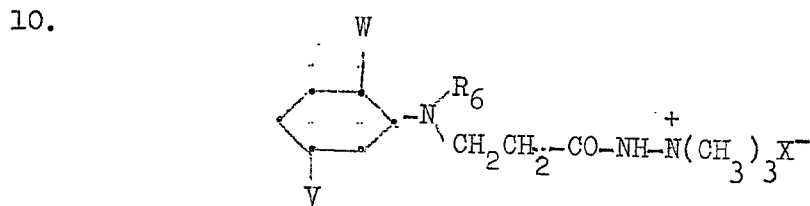


342220

de una amina de la fórmula



con un componente azoico de la fórmula



15. en las que

X tiene la significación indicada,

X_s significa un átomo de halógeno o de hidrógeno, un grupo ciano, carbalcoxi, alquilsulfonílico, de sulfonamida, fenilazo o nitro,

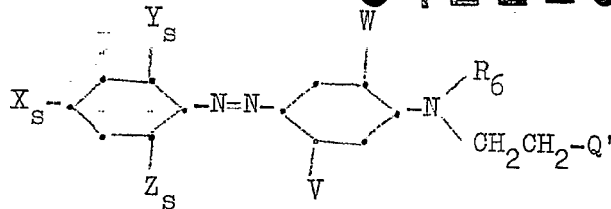
20. Y_s significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, un grupo nitro, alquílico, alcoxi, trifluorometílico, carbalcoxi, o ciano y

Z_s significa un átomo de hidrógeno o de halógeno, on donde por lo menos uno de los radicales X_s e Y_s

25. significa un grupo nitro, carbalcoxi, ciano, alquil sulfonílico, de sulfonamida o fenilazo,



342220



5.

en la que

X_s , Y_s , Z_s , V , W y R_6 tienen la significación indicada y Q' significa un grupo de hidrazida primaria, secundaria o terciaria enlazada sobre un puente $-CO-$,

10.

y se cuaterniza con agentes cuaternizantes.

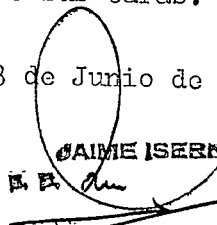
11.- Procedimiento para la preparación de colorantes cuaternarios.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 70 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Junio de 1.967

p. a.


JAIME ISERN
Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ