

Case 6462/E

367125



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE C-09	D-06
SUBCLASE B	P

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 AZOICOS BASICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos colorantes azoicos, preferentemente desprovistos de grupos sulfónicos, de la fórmula general



5. en la que
- D significa el radical de un componentes diazoico (eventualmente, provisto de grupos azoicos) y
 - Pz significa el radical de un 5-amino-pirazol ligado en posición 4 al grupo azoico y que contiene en la posición 1 un grupo hidroxilamínico
- 10.

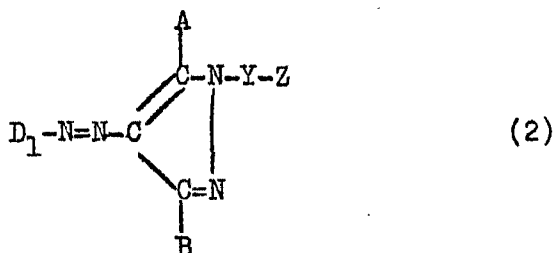
**POOR
QUALITY**



eterificado, hidrazínico o amínico, ligado por medio de un puente de alquileno y eventualmente cuaternizado.

Atañe sobre todo a los colorantes azoicos de la

5. fórmula

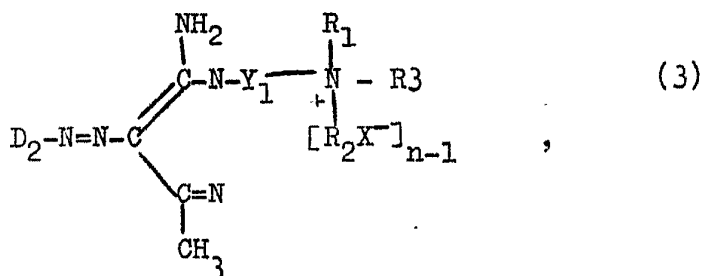


10.

en la que

15. Y significa un puente alquilénico (eventualmente interrumpido por heteroátomos, por ejemplo átomos de oxígeno o de nitrógeno);
- A significa un grupo amínico secundario o, en particular, primario;
- B significa hidrógeno o un grupo de alquilo, alcoxilo o arilo;
20. Z significa un grupo hidroxilamínico eterificado, amínico o hidracínico, eventualmente cuaternizado; y
- D₁ significa el radical de un componente diazoico aromático o heterocíclico, que eventualmente
25. contiene un grupo azoico.

Particularmente interesantes son los colorantes de la fórmula



5.

en la que

- D_2 significa el radical de un componente diazoico aromático de la serie bencénica o de un componente diazoico heterocíclico a lo sumo bicíclico;
10. Y_1 significa una cadena de carbono alifática (eventualmente, ramificada) con 6 átomos de carbono a lo sumo;
15. R_1 y R_2 significa hidrógeno o un radical de alquilo, aralquilo o cicloalquilo;
- R_3 significa hidrógeno, un radical de alquilo, de aralquilo, de cicloalquilo o de alcoxilo o un grupo amínico,
20. N con R_1 y/o R_2 y/o R_3 puede formar parte de un anillo heterocíclico;
- X significa un anión; y
- n significa 1 o 2.

25. La preparación de los nuevos colorantes puede efectuarse según el invento por amidación o condensación, copulación o cuaternización. La preparación por amidación o condensación se caracteriza por hacerse reaccionar compuestos azoicos de las fórmulas (1), (2) o (3), que en lugar



del grupo amínico, hidracínico o hidroxilamínico llevan un átomo reactivo o un grupo reactivo (por ejemplo, un átomo de halógeno) ligado por medio del puente alquilénico (por ejemplo, el puente Y o Y_1) o una agrupación de éster derivada preferentemente de un oxácido inorgánico fuerte o de un ácido sulfónico alifático o aromático (como, por ejemplo, un grupo de sulfato o un grupo aril- o alquil-sulfoniloxílico), con una amina, una hidracina o una hidroxilamina eterificada.

5.

10.

La preparación por copulación se caracteriza por copularse aminas diazoadas de las fórmulas $D-NH_2$, D_1-NH_2 o D_2-NH_2 con los componentes de copulación presentes en los colorantes de las fórmulas (1) a (3) (hidrógeno en lugar de $D-N=N-$, $D_1-N=N-$ o $D_2-N=N-$).

15.

En la preparación por cuaternización se tratan con agentes cuaternizantes colorantes de las fórmulas (1) a (3) que llevan un grupo no cuaternizado de hidroxilamino eterificado, de amino o de hidracino; es decir, por ejemplo, se hacen reaccionar colorantes de la fórmula (3) en los que $n = 1$ y D_2 , Y_1 , R_1 y R_3 tienen el significado ya expuesto con compuestos de la fórmula R_2X , donde X tiene el significado ya expuesto y R_2 representa un radical de alquilo, aralquilo o cicloalquilo.

20.

25.

Los colorantes azoicos empleados en la preparación por amidación o condensación se obtienen convenientemente copulando aminas diazoadas (preferentemente de la serie aromática o heterocíclica) con los componentes de copulación que se han descrito. Una enumeración de posibles com-



- ponentes diazoicos se expone mas adelante al explicar la preparaci3n por copulaci3n y en calidad de componentes de copulaci3n pueden emplearse igualmente los pirasoles que se indican mas adelante, en cuyo caso, sin embargo, en lugar del grupo hidroxilam3nico eterificado, am3nico o hidrac3nico que est3 ligado en posici3n 1 al puente alquil3nico debe hallarse un 3tomo disociable o un grupo disociable, por ejemplo un 3tomo de cloro o un grupo de sulfato. Los colorantes preparados por copulaci3n a partir de estos componentes se hacen reaccionar seg3n el invento con aminas, con hidracinas o con hidroxilaminas eterificadas. Para esta reacci3n son aptos sobre todo los compuestos que llevan junto al 3tomo de nitr3geno o los 3tomos de nitr3geno 3tomos de hidr3geno, radicales alif3ticos, provisto de 4 3tomos de carbono a lo sumo y eventualmente de puentes et3reos o hidrox3licos, o radicales ciclohex3licos, benc3licos o fen3licos; o los compuestos en los que el 3tomo de nitr3geno es 3tomo c3clico de un anillo pentagonal o hexagonal saturado o insaturado, que eventualmente puede contener como otro hetero3tomo mas un 3tomo de nitr3geno, de ox3geno o de azufre y llevar yuxtacondensado un anillo arom3tico. En calidad de tales compuestos cabe se1alalar, por ejemplo, los siguientes:
- Aminas: primarias y secundarias, como
5. amon3aco,
 10. metilamina,
 15. etilamina,
 20. isopropilamina,
 - 25.



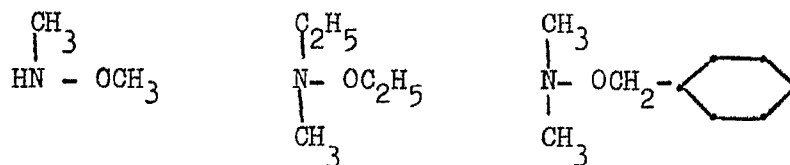
- metoxietilamina,
- metoxipropilamina,
- dimetilamina,
- dietilamina,
- 5. dimetilfenilamina,
- etilfenilamina,
- cloroetilamina,
- etanolamina,
- dietanolamina,
- 10. propanolamina,
- bencilamina o
- ciclohexilamina,
- morfolina,
- pirrolidina,
- 15. piperidina y
- piperacina;
- o terciarias, como
- trimetilamina,
- triethylamina,
- 20. trietanolamina,
- piridina,
- picolina,
- lutidina,
- N-metil-piperidina,
- 25. N-metil-piperacina,
- N-metil-morfolina,
- quinolina o
- pirimidina.



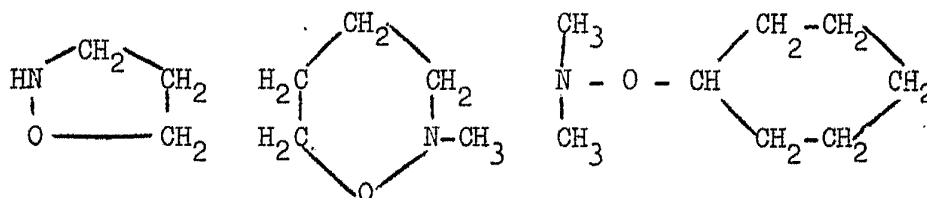
Hidracinas:

5. N-metilhidracina,
 N,N-dimetilhidracina,
 N,N'-dietilhidracina,
 N,N,N'-trimetilhidracina,
 N,N,N,N'-tetrametilhidracina,
 N-aminopiperidina,
 N-aminopirrolidina y
 1,5-diazabicyclo-(0,3,3)-octano.

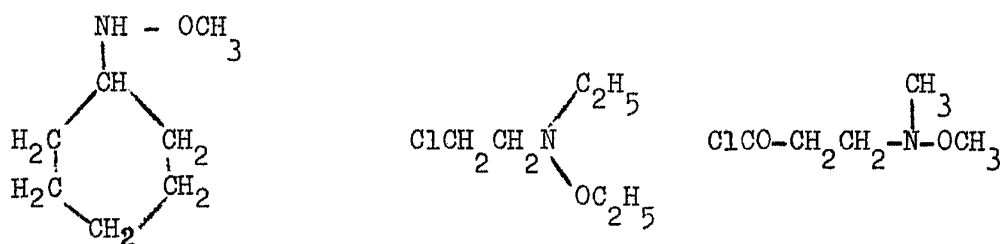
10. Hidroxilaminas etrificadas:



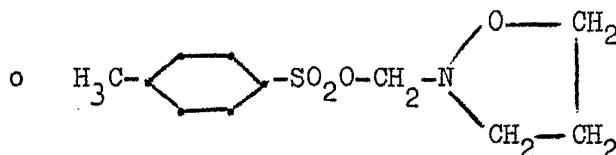
15.



20.



25.



Los compuestos cuyo puente alquilénico ligado en



- posición 1 del pirazol presenta un heteroátomo (en particular, un átomo de oxígeno, de azufre o de nitrógeno) pueden prepararse también efectuando la condensación en el puesto del heteroátomo, o sea por reacción de una amina, hidracina o hidroxilamina, que presente un átomo reactivo o un grupo reactivo ligados por medio de un puente alquilénico (por ejemplo, un grupo de aminoetilo o un grupo de etilato), con el respectivo colorante que lleva en posición 1 del radical pirazólico igualmente un átomo reactivo o un grupo reactivo ligado por medio de un puente alquilénico, por ejemplo un átomo de cloro o un grupo de metansulfoniloxilo.
- 5.
- 10.

- La reacción del colorante que contiene, por ejemplo, un grupo de halógeno o de sulfatoalquilo con la amina, la hidracina o la hidroxilamina eterificada se realiza en un disolvente neutro (por ejemplo, en clorobenceno, alcoholes, mezclas acuosoalcohólicas o dimetilformamida) o también sin disolvente, de conveniencia a temperatura elevada, en un exceso de la hidroxilamina y, eventualmente, con adición de catalizadores (por ejemplo, NaJ).
- 15.
- 20.

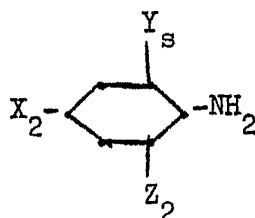
- Para la preparación por copulación según este invento se copula una amina diazoadada con un aminopirazol, en cuyo caso el componente de copulación contiene ya el radical de hidroxilamina eterificada, de amina o de hidrazina.
- 25.

Como ejemplos de compuestos diazoicos cabe señalar sobre todo los aromáticos, por ejemplo los de la serie naptalínica y en particular la bencénica, que en calidad de



5. substituyentes contienen en especial átomos de halógeno o grupos nitro, sulfonamídicos, fenílicos, fenoxílicos o fenilazoicos o grupos de peso molecular bajo de alquilo, halogenalquilo, alcoxilo, alquilsulfonilo y éster alquílico N-alquilado de ácido carboxílico o de sulfonamida, entendiéndose aquí por "peso molecular bajo" un total a lo sumo de 4 átomos de carbono ligados alifáticamente. Estos componentes diazoicos corresponden de preferencia a la fórmula

10.



en la que

15. X_s significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo cianógeno, carboalcoxílico, alcansulfonílico, sulfonamídico, fenilazoico o nitro;
- Y_s significa un átomo de hidrógeno o de halógeno o un grupo nitro, alquílico, alcoxílico, trifluorometílico, carboalcoxílico o cianógeno;
20. Z_s significa un átomo de hidrógeno o de halógeno; y además uno a lo menos de los radicales
- X_s o Y_s significa un átomo de halógeno o un grupo nitro, carboalcoxílico, cianógeno, alquilsulfonílico, sulfonamídico o fenilazoico.
- 25.

De la serie de los componentes diazoicos de la serie bencénica utilizables cabe señalar a título de ejemplos los siguientes:



- la anilina,
el 1-amino-3 o 4-clorobenceno,
el 1-amino-4-bromobenceno,
el 1-amino-2-, -3- o -4-metilbenceno,
5. el 1-amino-2-, -3- o -4-nitrobenceno,
el 1-amino-4-cianobenceno,
la 1-amino-bencen-3- o -4-metilsulfona,
la 1-amino-2-clorobenceno-4-metilsulfona,
el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
10. el 1-amino-4-carboctoxibenceno,
el 1-amino-2,4- o -2,5-diclorobenceno,
el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
el 1-amino-2-metil-4- o -6-clorobenceno,
el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
15. el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2-carbomatoxi-4-clorobenceno,
el 1-amino-2-metansulfonil-4-clorobenceno,
el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,
20. 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,
el 1-amino-2-cloro-4-carboctoxibenceno,
25. 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,



- la dimetilamida de ácido 1-amino-2,5- o -2,6-dicloro-
bencen-4-sulfónico,
- la dimetilamida de ácido 1-amino-2-clorobencen-4-sul-
fónico,
5. la amida de ácido 1-amino-2,6-dibromobencen-4-sulfó-
nico,
- el 1-amino-2,4-dinitro-6-cloro- o -6-bromo-benceno,
- el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
- el 1-amino-2,4,6-tricloro- o -tribromo-benceno,
10. la amida de ácido 1-aminobencen-3- o -4-sulfónico,
- la N-metil- o -dietil-amida de ácido 1-aminobencen-3-
o -4-sulfónico,
- el 4-aminoazobenceno,
- el 4-amino-2'-cloro-azobenceno,
15. el 4-amino-2',4'-dicloro-azobenceno,
- el 4-amino-3'-cloro-azobenceno,
- el 4-amino-2'-nitro-azobenceno,
- la 1-amino-4-nitrobencen-2-metilsulfona,
- el éster beta-metoxietílico de ácido 1-aminobenceno-
-4-carboxílico,
20. el 4-amino-3-nitro-azobenceno,
- el 4-amino-3'-nitro-azobenceno,
- el 4-amino-2-metil-azobenceno,
- el 4-amino-4'-metoxi-azobenceno,
25. el 4-amino-3-nitro-2'-cloro-azobenceno,
- 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 y
el éter 2- o 4-aminodifenílico.

Pero en calidad de componentes diazoicos entran también en cuenta cualesquiera aminas heterocíclicas diazoables que carezcan de substituyentes hidrosolubilizantes ácidos, y en particular las aminas que presentan un anillo pentagonal heterocíclico con 2 o 3 heteroátomos, sobre todo un átomo de nitrógeno y uno o dos átomos de azufre, de oxígeno, o de nitrógeno como heteroátomos.

5.

10.

Los componentes diazoicos heterocíclicos utilizables pueden contener asimismo los substituyentes que se han mencionado para los componentes diazoicos aromáticos. Por ejemplo, pueden derivarse de la serie piridínica, pirazólica, imidazólica, triazólica, tetrazólica, oxazólica, tiazólica, selenazólica, oxidiazólica, triadiazólica, pirimidínica, triacínica, quinolínica, indazólica, bencimidazólica, naftimidazólica, benzoxazólica, naftoxazólica, benzotiazólica, naftotiazólica o benzoselenazólica. Como ejemplos cabe mencionar los siguientes:

15.

20.

el 2-aminotiazol,
el 2-amino-5-nitrotiazol,
el 2-amino-5-metil-sulfonil-tiazol,
el 2-amino-5-cianotiazol,
el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,

25.

el 2-amino-4-metiltiazol,
el 2-amino-4-feniltiazol,
el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,



5. 1a 3-aminopiridina,
1a 3-aminoquinolina,
el 3-aminopirazol,
el 3-amino-1-fenilpirazol,
el 3-aminoindazol,
el 3-amino-1,2,4-triazol,
el 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol,
el 2-aminobenzotiazol,
el 2-amino-6-metilbenzotiazol,
10. el 2-amino-6-metoxibenzotiazol,
el 2-amino-6-clorobenzotiazol,
el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
15. el 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol,
el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,
el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
el 2-amino-4-fenil- o -4-metil-1,3,5-tiadiazol y
el 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol.
20. Se prefieren los componentes diazolicos heterociclicos de la serie tiazolica, tiadiazolica o benzotiazonica.
- Los pirazoles empleados como componentes de copulacion contienen en posicion 5 preferentemente un grupo amino primario o, eventualmente, un grupo amino de peso molecular bajo, es decir, substituido con radicales alifaticos de 4 atomos de carbono a lo sumo. Los grupos aminicos, hidroxilaminicos o hidracinicos, eventualmente cuaternizados, estan ligados en posicion 1 por medio de un
- 25.



punte de carbono alifático, eventualmente ramificado, que contiene a lo sumo 6 átomos de carbono y eventualmente heteroátomos, como oxígeno, azufre o nitrógeno. En calidad de tales componentes de copulación cabe citar, por ejemplo,

5. los siguientes:

el 1-beta-aminoetil-5-aminopirazol,

el 1-beta-aminoetil-3-metil-5-aminopirazol,

el 1-beta-dimetilaminoetil-3-metil-5-aminopirazol,

el 1-beta-aminoetoxietil-3-metil-5-aminopirazol,

10. el 1-beta-aminoetil-5-N-metilaminopirazol,

el 1-gamma-aminobutil-3-metil-5-aminopirazol,

el 1-beta-aminoetilaminoetil-3-metil-5-aminopirazol,

el 1-beta-aminoetil-3-fenil-5-aminopirazol,

15. el 1-gamma-aminopropil-3-etil-5-aminopirazol,

el 1-beta-aminoetil-3-metoxi-5-aminopirazol,

así como los respectivos 5-aminopirazoles que presentan en el puente alquilénico (en vez del grupo amínico terminal) ligado a la posición 1 del aminopirazol un grupo

20. hidracínico o un grupo hidroxilamínico eterificado.

Por grupos hidroxilamínicos eterificados, hidracínicos o amínicos deben entenderse aquí no solamente los derivados de amoníaco, de hidracina o de metoxiamina, sino en general los radicales derivados de los compuestos de nitrógeno primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios que se han mencionado antes. La preparación de dichos pirazoles se efectúa, por ejemplo, mediante reacción de nitrilos (como el diacetonitrilo) con hidracinas (por ejemplo,

25.



la 2-aminoetilhidracina).

En lugar de un componente diazoico homogéneo, puede emplearse también una mezcla de dos o mas de los componentes diazoicos según este invento; y en lugar de un componente azoico homogéneo, una mezcla de dos o mas de los componentes azoicos según este invento.

5.

La diazoación de dichos componentes diazoicos puede efectuarse por métodos ya de sí conocidos, por ejemplo, con ayuda de ácido mineral (en particular, ácido clorhídrico) y nitrito sódico o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

10.

La copulación puede efectuarse igualmente de manera ya de sí conocida, por ejemplo, en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que influyan en la rapidez de la copulación, como por ejemplo la piridina o, respectivamente, sus sales.

15.

Aquellos de los nuevos colorantes que contienen un grupo cuaternizado de hidroxilamina eterificada, de hidracina o de amina, pueden obtenerse también, según una tercera variante de preparación, cuaternizando, por tratamiento con agentes alquilantes, los respectivos colorantes que contienen un grupo no cuaternizado de hidroxilamina eterificada, de hidracina o de amina. En calidad de agentes alquilantes o cuaternizantes de tal índice pueden emplearse, por ejemplo:

20.

- ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos; por ejemplo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo;

25.



- haluros de alquilo; por ejemplo, cloruro, bromuro, o yoduro de metilo;
- haluros de aralquilo; por ejemplo, cloruro de bencilo;
- 5. - ésteres de ácidos alcan-sulfónicos de peso molecular bajo; como, por ejemplo, éster metílico de ácido meta-, etan- o butan-sulfónico; y
- ésteres de ácidos bencensulfónicos, que pueden presentar substituyentes adicionales; por ejemplo, éster metílico, etílico, propílico o butílico de ácido bencensulfónico, de ácido 2- o 4-metilbencensulfónico, de ácido 4-clorobencensulfónico o de ácido 3- o 4-nitrobencensulfónico.

- La alquilación se efectúa de conveniencia por calentamiento en un disolvente orgánico indiferente; por ejemplo, en hidrocarburos, como el benceno, el tolueno o el xileno; en hidrocarburos halogenados, como el tetracloruro de carbono, el tetracloroetano, el clorobenceno o el o-diclorobenceno; o en hidrocarburos nitrados, como el nitrometano, el nitrobenceno o la nitronaftalina.
- También pueden hallar empleo como disolventes en la alquilación los anhídridos de ácido, las amidas de ácido o los nitrilos, como el anhídrido acético, la dimetilformamida o el acetonitrilo y también el sulfóxido de dimetilo.
- En lugar de un disolvente puede emplearse también un gran exceso de agente de alquilación. En este caso, sin embargo hay que procurar que la mezcla no se caliente con exageración, pues la reacción es fuertemente exotérmica. No



obstante, en la mayoría, de los casos, sobre todo en presencia de disolventes orgánicos, es necesario calentar desde fuera la mezcla reaccional para poner en marcha la reacción. En casos especiales, la alquilación puede efectuarse también en medio acuoso o con empleo de un alcohol, eventualmente en presencia de pequeñas cantidades de yoduro de potasio.

5.

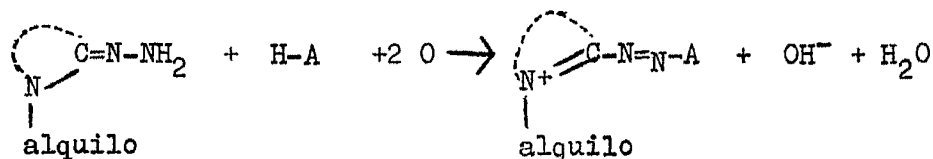
Por medio de la alquilación pueden, naturalmente, cuaternizarse también, según las condiciones, otros átomos de nitrógeno, por ejemplo los que se hallan en calidad de átomos cíclicos en el radical de un componente diazoico heterocíclico. Cabe citar aquí particularmente los colorantes en los que el átomo de nitrógeno cíclico cuaternizable está ligado con el grupo amínico en la posición 5 del pirazol por una cadena interrumpida de enlace dobles conjugados y de preferencia se halla vecino al átomo de carbono cíclico que lleva el puente azoico.

10.

15.

Los colorantes de este último tipo, o sea aquellos en los que el átomo de nitrógeno cíclico está vecino además al átomo de carbono cíclico que lleva el puente azoico, pueden prepararse también mediante copulación oxidativa, es decir, por reacción de la hidrazona (en lugar de la amina diazoada) con el componente de copulación, en presencia de agentes oxidantes, según el esquema reaccional:

25.



o respectivamente



riódico, en particular cloruro de zinc o de cadmio.

- Los colorantes o sales de colorantes que se obtienen según este invento, con un grupo hidroxilamínico ete-
rificado, hidracínico o amínico, eventualmente cuaternizado,
5. sirven para teñir y estampar las mas diversas fibras total-
mente sintéticas (como, por ejemplo, las fibras de cloruro
de polivinilo, de poliamida y de poliuretano) y las fibras
a base de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos,
(como, por ejemplo, las fibras de tereftalato de polietile-
10. no), pero en particular los géneros de fibra de poliacri-
lonitrilo o las fibras de cianuro de polivinilideno (Dar-
van), e igualmente las fibras de poliéster y de poliamida
totalmente sintéticas y modificadas aniónicamente. Por
fibras de poliacrilonitrilo se entienden sobre todo los po-
15. límeros que contienen mas del 80 % (por ejemplo, de 80 a
95 %) de acrilonitrilo; complementariamente contienen de 5
a 20 % de acetato de vinilo, vinilpiridina, cloruro de vi-
nilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, éster de áci-
do acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido metacrílico
20. etcétera. Estos productos se expenden, por ejemplo, con
las marcas siguientes: "Acrilan 1656" (The Chemstrand Cor-
poration, de Decatur, Alabama, Estados Unidos), "Acrilan
41" (The Chemstrand Corporation), "Creslan" (American Cya-
namid Company), "Orlon 44" (Du Pont), "Crylor HH" (Soc.
25. Rhodiaceta SA, de Francia), "Icaacril N" (Applicazioni
Chimiche Società per Azioni, de Italia), "Dynel" (Unión Car-
bide Chem. Corporation), "Exlan" (Japan, Exlan Industry
Co., de Japón), "Vonncl" (Mitsubishi, de Japón), "Verel"



(Tennossee Eastman, de Estados Unidos), "Zefran" (Dow Chemical, de Estados Unidos), "Wolcrylen" (Filmfabrik Agfa, de Wolfen), "Ssaniv" (Unión Soviética) y también "Orlon 42", "Dralon", "Courtelte", etcétera.

5. Sobre estas fibras, que también pueden teñirse mezcladas entre sí, se obtienen con los nuevos colorantes tinturas intensas e iguales, de buena solidez a la luz y buenas propiedades generales de resistencia, en particular buena resistencia al lavado, al sudor, a la sublimación, al arrugamiento, al decatizado, al planchado, al frote, a la carbonización, al agua, a la lejía o agua de cloro, al agua de mar, a la limpieza en seco, a la sobretinción y a los disolventes. Los nuevos colorantes conformes a este invento tienen también, entre otras propiedades, buena estabilidad en un amplio campo de pH, buena afinidad y buen poder de estructuración, por ejemplo en soluciones acuosas de diversos índices de pH, así como buena resistencia a la lejía. Además, los nuevos colorantes manifiestan por lo general buena reserva para la lana y otras fibras de poliamida natural, lo mismo que para el algodón.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Los colorantes cuaternizados solubles en agua son por lo general poco sensibles a los electrólitos y manifiestan en parte solubilidad declaradamente buena en el agua o los disolventes polares. La tinción con los colorantes cuaternizados solubles en agua se efectúan normalmente en medio acuoso, neutro o ácido, a la temperatura de ebullición y con presión atmosférica o en recipiente cerrado, a temperatura elevada y con presión elevada.



Los agentes igualadores corrientes en el comercio no estorban, pero tampoco son necesarios.

- Estos colorantes sirven también sobre todo para la tinción de tricromía. Además, a causa de su resistencia a la hidrólisis, son utilizables con ventaja para la tinción a temperatura elevada y la tinción en presencia de lana. Asimismo se los puede aplicar a los géneros de fibra por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una pasta de estampar que además del colorante contenga los agentes auxiliares usuales en la estampación. Se prestan igualmente para la tinción en la masa de productos de polimerización del acrilonitrilo, lo mismo que de otras masas plásticas, eventualmente disueltas, a las que imparten matices sólidos a la luz y al lavado; para teñir tinturas al óleo o barnices o, por último, también para teñir algodón (en especial, algodón mordentado), celulosa, celulosa regenerada y papel. A causa de su buena capacidad de igualación, son también aptos sobre todo para la tinción de tapices.
- Los nuevos colorantes preparados según este invento, insolubles o poco solubles en agua y que presentan un grupo no cuaternizado de hidroxilamina etericada, de hidracina o de amina, se emplean de conveniencia en forma finamente dividida y con adición de dispersante, como jabón, lejía residual de celulosa sulfútica o detergentes sintéticos, o de una combinación de diversos agentes humectantes y dispersantes. Por lo general, es conveniente transformar estos colorantes, antes de la tinción, en un prepa-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



rado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, de tal forma que, al diluir con agua el preparado tintóreo, se origine una dispersión fina.

Estos preparados tintóreos pueden obtenerse de manera cono-

5. cida; por ejemplo, mediante molturación del colorante, en forma seca o húmeda, en dispositivos molturadores de gran eficacia, con adición o no de dispersantes en la operación de molienda. Asimismo son aptos para teñir y estampar las mas diversas fibras semisintéticas y totalmente sintéticas, como, por ejemplo, las fibras de acetato de celulosa, de poliolefina (por ejemplo, de polipropileno modificado), de poliéster, de cloruro de polivinilo, de poliamida o de poliuretano, pero en particular fibras de poliacrilonitrilo.
- 10.

Para lograr tinturas mas intensas, resulta conve-

15. niente efectuar la operación tintórea a temperaturas elevadas, por ejemplo a la temperatura de ebullición. Es ventajoso añadir un dispersante y acidificar ligeramente el baño tintoreo, por ejemplo mediante la adición de un ácido débil (por ejemplo, ácido acético). Los nuevos colorantes con un grupo no cuaternizado de hidroxilamina esterificada, hidracina
20. o amina son aptos además para la tinción en disolventes orgánicos, como por ejemplo para la tinción continua de fibras de poliacrilonitrilo o de poliéster en hidrocarburos alifáticos clorados, que eventualmente contengan, por ejemplo, 10 % de dimetilformamida.
- 25.

Estos colorantes pueden aplicarse también por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una tinta de estampar que además de los agentes auxiliares usuales

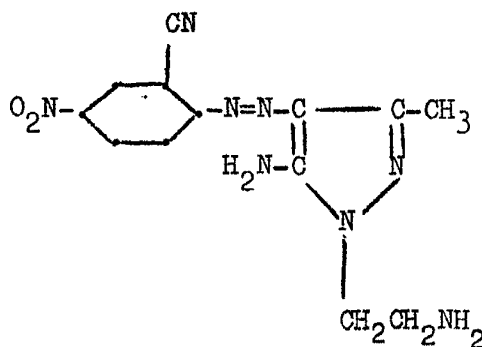


en la estampación (como humectantes y espesantes) contenga el colorante finamente disperso, eventualmente en mezcla con otros colorantes.

5. En los ejemplos que siguen las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Ejemplo 1

10. A temperatura de 10 a 15° se introducen 7,6 partes de nitrito sódico en 136 partes de monohidrato de ácido sulfúrico y se disuelven. Luego se añaden a la solución 16,3 partes de 2-amino-5-nitrobenzonitrilo y se agita por 2 horas a temperatura de 20 a 25°. Se vierte la mezcla reaccional en 600 partes de agua helada, se filtra y se destruye el exceso de ácido nitroso por adición de ácido sulfamínico.
15. La solución diazoica así obtenida se agrega, a temperatura de 0 a 5° a una solución de 1-(2'-amino)-etil-5-aminopirazol en 200 volúmenes de agua. Terminada la copulación, se neutraliza la mezcla con solución de hidróxido sódico. Se separa por filtración el colorante precipitado, de la fórmula
- 20.
- 25.





se le lava con agua y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices anaranjados de excelentes propiedades de solidez.

5. El componente de copulación se obtiene condensando 2-aminoetilhidracina con diacetonitrilo en solución ácido-acuosa.

Prescripción tintórea:

10. En un molino de bolas se muelen hasta dispersión fina 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 1, 1 parte del producto de reacción, neutralizado al 50 %, de 1 mol de una alquilamina superior provista de unos 20 átomos de carbono con 30 moles de óxido de etileno, 1 parte de ácido acético concentrado y 7 partes de agua.

15. Este preparado colorante se añade a un baño tintóreo de 400 partes de agua y 4 partes de una solución al 50 % de un producto de condensación de 1 mol de 1-metil-2-heptadocilbencimidazol con 7 moles de óxido de etileno, baño que se ha ajustado a pH 4 con ácido acético. Se introduce en este baño 100 partes de copos de poliacrilonitrilo bien humectados, se calienta hasta ebullición en el curso de 30 minutos y se tiñe hirviendo durante 1 1/2 horas.

20. A continuación se enjuaga bien el material teñido. Se obtienen una tintura anaranjada igual, de muy buena solidez al frote.
- 25.

Por el mismo procedimiento se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con los matices indicados en la columna III de la tabla que sigue, si se



diazoan los componentes diazoicos reseñados en la columna I y se los copula con los componentes de copulación que se indican en la columna II.

	I	II	III
5.	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(Cl)c(N)c1</chem>	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	anaranjado
10.	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc2c(c1)nc(N)cs2</chem>	"	"
15.	<chem>N#Nc1ccc(cc1)C(=O)N</chem>	"	amarillo
20.	<chem>CS(=O)(=O)c1ccc(Cl)c(N)c1</chem>	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	"
	<chem>N#Nc1ccc(cc1)-c2ccc(N)cc2</chem>	"	amarillo anaranjado

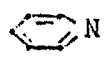
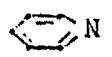
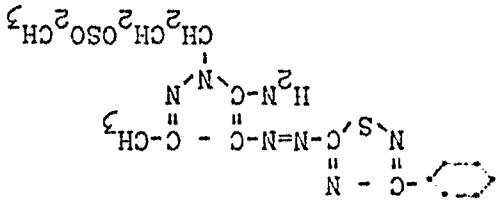
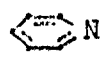
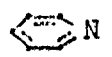
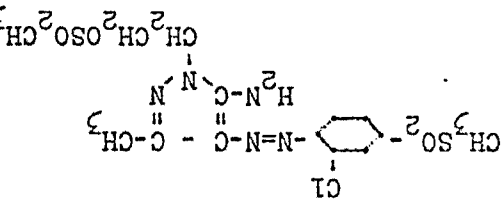
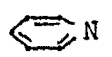
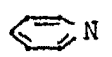
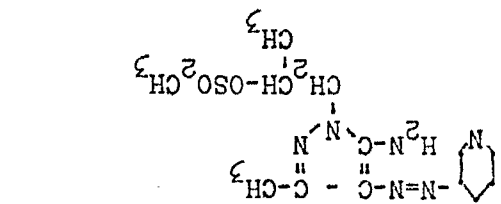
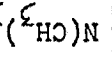
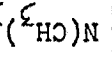
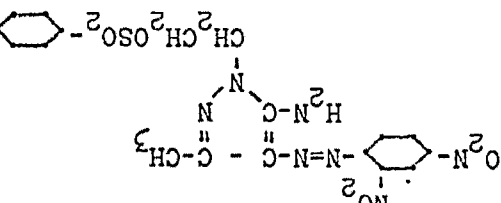
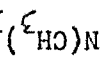
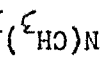
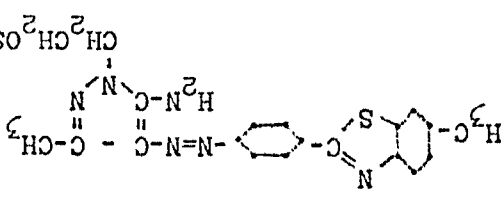


	I	II	III
	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C} \quad \text{S} \quad \text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	"	escarlata
5.	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) - \text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} - \text{N} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	amarillo
10.	$\text{H}_3\text{COOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$	"	"
15.	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) - \text{N}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) - \text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} - \text{N} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	anaranjado
20.	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{NC}-\text{C} \quad \text{S} \quad \text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} - \text{N} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	escarlata
25.	$\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3) - \text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} - \text{N} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	amarillo

	I	II	III
	$(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{NH}_2$	"	amarillo
5.	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)-\text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	anaranjado
10.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{N} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{S} \quad \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	"	amarillo
15.	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}=\text{C}-\text{NH}_2)\text{S}$	$\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} - \text{OCH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{N} - \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	anaranjado
20.	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)-\text{NH}_2$	"	"

20. Ejemplo 2

Se esparcen en 27 partes de ácido sulfúrico concentrado, 2,28 partes de nitrito sódico, a temperatura de 0 a 10°. Se calienta la mezcla a 65° hasta que todo está disuelto y luego se la enfría hasta 0° y se instilan 30 volúmenes de una mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico (en la relación 4 : 1). A la solución obtenida se

I				5.
II				10.
III				15.
IV				20.
V				25.



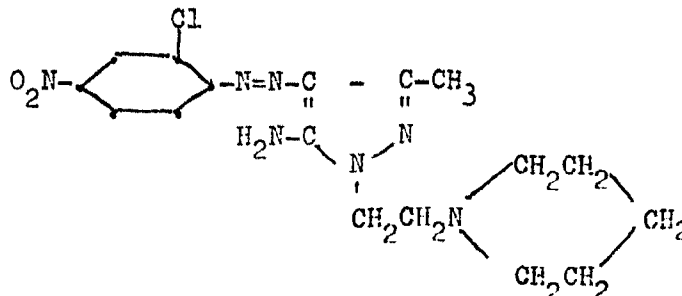


	I	II	III	IV
		$H_2NN(C_2H_5)_2$	CH_3SO_3	anaranjado
5.		C_4H_9 $C_4H_9-N-OC_4H_9$	CH_3- $-SO_3$	amarillo
10.		C_2H_5 $C_2H_5N-OC_2H_5$	Br	anaranjado

Ejemplo 3

15. Se calientan a 80° durante 5 horas 6 partes de 1-(beta-metansulfoniloxi)-etil-3-metil-5-amino-4-(2'-clero-4'-nitrofenilazo)-pirazol y 30 partes de piperidina. Se enfría la mezcla reaccional y se la vierte en 600 partes de agua. Se separa por filtración el colorante precipitado, de la fórmula

20.

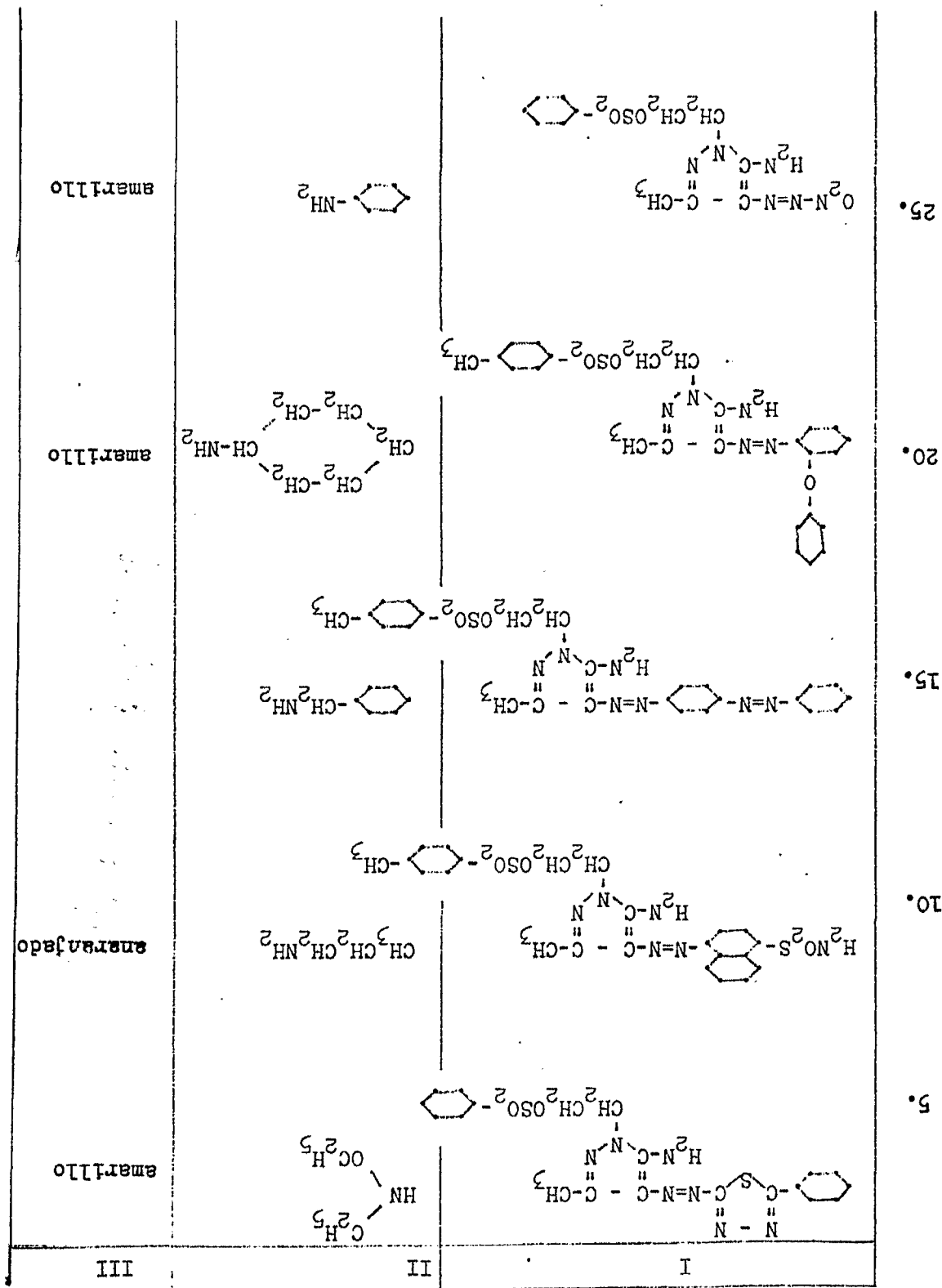




se le lava con agua y se le seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices anaranjados de muy buenas propiedades de solidez.

Si se hacen reaccionar de la misma manera los colorantes indicados en la columna I de la tabla que sigue con las aminas secundarias o primarias indicadas en la columna II, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con los matices reseñados en la columna III

	I	II	III
10.	$\text{CH}_3\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$	$\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$	amarillo
15.	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$	amarillo
20.	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}=\text{C}-\text{S})-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	anaranjado
25.	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	$\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{O}$	anaranjado



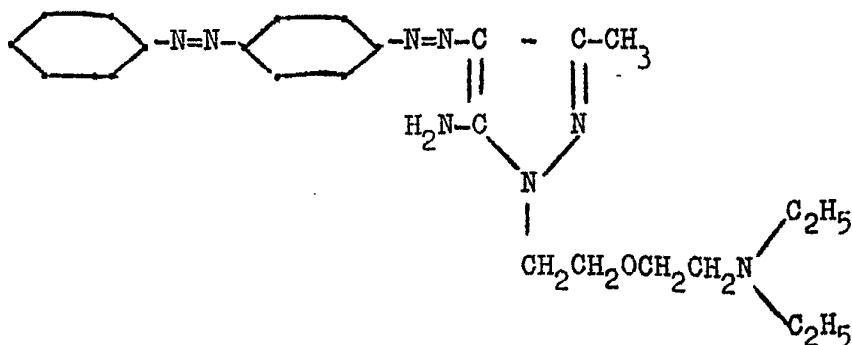


Ejemplo 4

A una solución de 3,51 partes de dietilamino-
etanol en 15 partes de tolueno se añaden con refrigera-
ción y en porciones de 0,76 partes de sodio metálico.

5. Se agita la suspensión hasta que la reacción está terminada
y se separa de la mezcla reaccional el exceso de sodio.
Al dietilaminoetilo sódico resultante se añade una solu-
ción de 1,4 partes de 1-(beta-metansulfoniloxi)-étil-3-
metil-5-amino-4-(4'-fenilazofenilazo)-pirazol en 50 partes
10. de tolueno y se agita durante 6 horas la mezcla reaccio-
nal a 95-100°. Se destila con vapor de agua el tolueno,
se acidifica el residuo con ácido acético, se le hierve
con agua y se filtra en caliente la suspensión resul-
tante. El filtrado se alcaliniza ligeramente con solución
de carbonato sódico. Se separa por filtración el coloran-
te precipitado, de la fórmula
- 15.

20.



25.

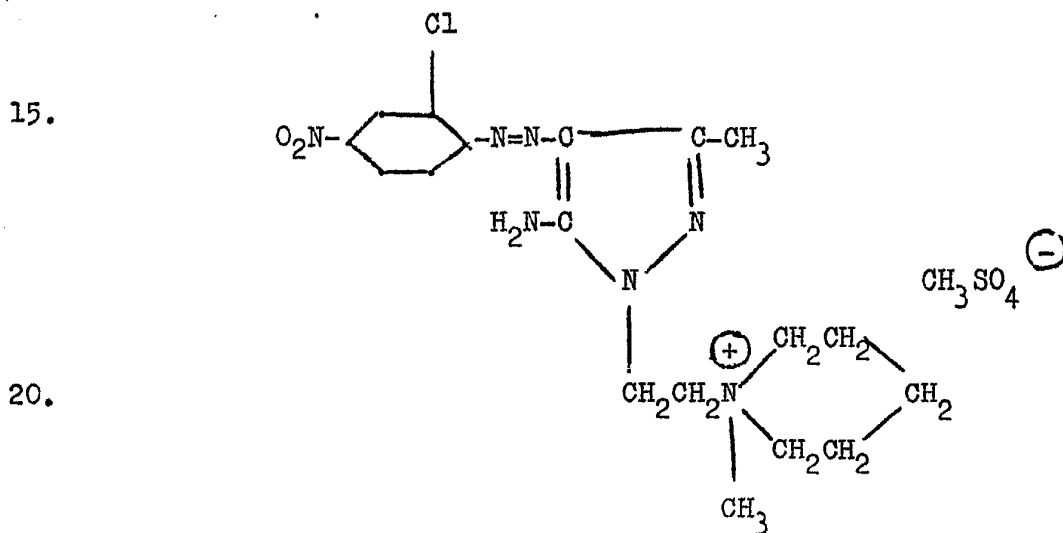
se le lava con agua y se le seca. Este colorante tinte las



las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillo-anaranjados, de muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 5

5. Se disuelven en caliente en 25 partes de clorobenceno 3,42 partes del colorante obtenido segun el Ejemplo 3. Se instila una solución de 1,9 partes de sulfato de dimetilo en 5 partes de clorobenceno, se agita la mezcla reaccional a 95° durante 4 horas y luego se la enfría. Se filtra la suspension, se disuelve en agua
10. caliente la torta del filtro, se filtra la solución y se precipita del filtrado el colorante, por salificación. El colorante precipitado, de la fórmula



25. se separa por filtración. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices anaranjados de muy buenas propiedades de solidez.



Si se cuaternizan de la misma manera los colorantes mencionados en la columna I de la tabla que sigue con los colorantes alquilantes indicados en la columna II, se obtienen colorantes con el anión indicado en la columna III, los cuales tiñen las fibras de poli-acrilonitrilo con los matices reseñados en la columna IV.

	I	II	III	IV
17.	$ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} $	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	CH_3SO_4	anaranjado
15.	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{COC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} $	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	Br	amarillo
20.	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} $	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Br	anaranjado

VI	III	II	I
<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)N=C(N)C(=O)Nc2ccc(cc2)N=C(N)C(=O)Nc3ccc(cc3)N=C(N)C(=O)N</chem>
<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)N=C(N)C(=O)Nc2ccc(cc2)N=C(N)C(=O)Nc3ccc(cc3)N=C(N)C(=O)N</chem>
<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)N=C(N)C(=O)Nc2ccc(cc2)N=C(N)C(=O)Nc3ccc(cc3)N=C(N)C(=O)N</chem>
<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)N=C(N)C(=O)Nc2ccc(cc2)N=C(N)C(=O)Nc3ccc(cc3)N=C(N)C(=O)N</chem>
<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem>	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)N=C(N)C(=O)Nc2ccc(cc2)N=C(N)C(=O)Nc3ccc(cc3)N=C(N)C(=O)N</chem>

25.

20.

15.

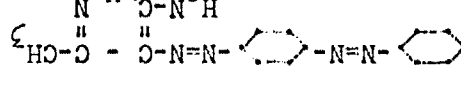

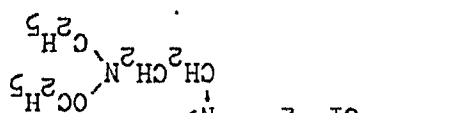
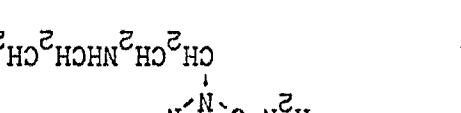

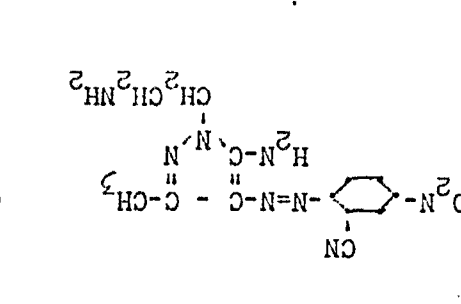
10.

5.

amari-
110

amari-
110



VI	amarillo	CH ₃ SO ₄	
III	amarillo	CH ₃ SO ₄	
amarillo	amarillo	CH ₃ SO ₄	
amarillo	amarillo	CH ₃ SO ₄	
amarillo	amarillo	CH ₃ SO ₄	
amarillo	amarillo	CH ₃ SO ₄	

25.

20.

15.

10.

5.





I	II	III	IV
	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	CH_3SO_4	anaranjado

= .. =

5.

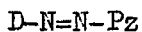
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas núms. 7078/68 del 13 de Mayo de 1.968 y núm. 3874/69 del 14 de Marzo de 1969.

10.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos básicos, preferentemente exentos de grupos hidrosolubilizantes ácidos, en particular de grupos de ácido sulfónico, y que pertenecen a la fórmula general

15.



en la que

D significa el radical de un componente diazoico (eventualmente, provisto de grupos azoicos) y

Pz significa el radical de un 5-amino-pirazol ligado en posición 4 al grupo azoico y que contiene en la posición 1 un grupo hidroxilámico

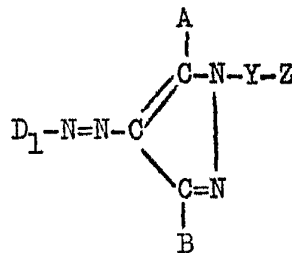
eterificado, hidracínico o amínico, ligado por

20.



medio de un puente de alquileno y eventualmen-
te cuaternizado,
caracterizado porque se obtienen por amidacion o conden-
sación, copulación o cuaternización.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, para
preparar los colorantes azoicos de la fórmula

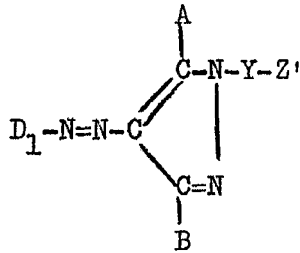


10.

en la que

- Y significa un puente alquilénico (eventualmente
interrumpido por heteroátomos, por ejemplo áto-
mos de oxígeno o de nitrógeno);
15. A significa un grupo amínico secundario, o en par-
ticular, primario;
- B significa hidrógeno o un grupo de alquilo, de
alcoxilo o de arilo;
- Z significa un grupo hidroxilamínico eterificado,
aminico o hidracínico, eventualmente cuaterniza-
do; y
20. D₁ significa el radical de un componente diazoico
aromático o heterocíclico, que eventualmente
contiene un grupo azoico,
25. caracterizado por:
- a) hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula

= 43 =



5. en la que

D_1 , A, B e Y tienen el significado ya expuesto,

mientras que

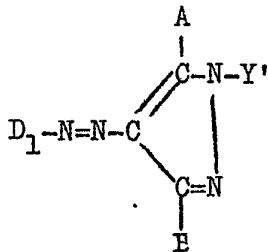
Z' significa un átomo reactivo o un grupo reactivo,

10. con una amina, una hidracina o una hidroxilamina eterificada de la fórmula HZ ;

o bien

hacerse reaccionar un compuesto de la formula

15.



en la que

D_1 , A y B tienen el significado ya expuesto,

20.

mientras que

Y' representa un átomo reactivo o un grupo reactivo ligados por un puente de alquileo,

con un compuesto

Y''-Z

25.

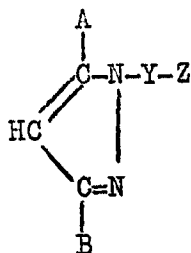
donde

Z tiene el significado ya expuesto e



Y'' representa un átomo reactivo o un grupo reactivo ligados por un puente de alquileo y que pueden reaccionar con Y'; o bien

5. b) copularse una amina diazoada, de la fórmula D_1-NH_2 , con un compuesto de copulación de la fórmula

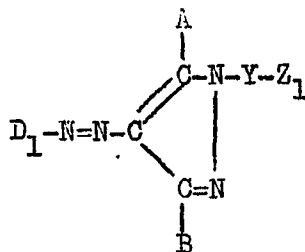


10.

donde

D_1 , A, B, Y y Z tienen el significado ya expuesto; o bien

15. c) hacerse reaccionar colorantes de la fórmula



15.

donde

20. D_1 , A, B e Y tienen el significado ya expuesto, mientras que

Z_1 significa un grupo no cuaternizado amínico, hidracínico o hidroxilamínico,

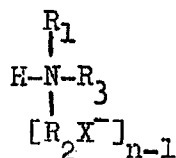
con compuestos cuaternizantes.

25.

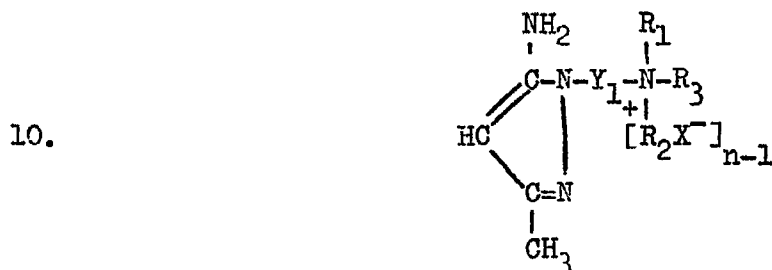
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, para la preparación de colorantes azoicos de la fórmula



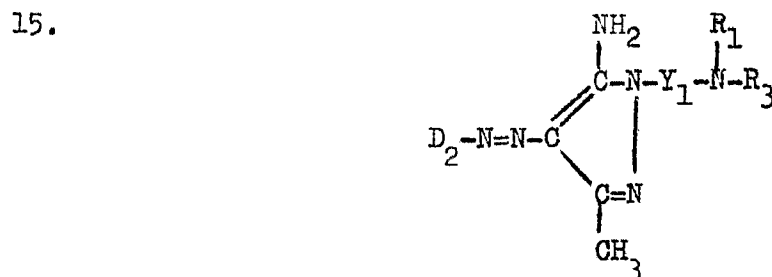
con compuestos de la fórmula



5. o bien
copularse aminas diazoadas, de la fórmula D_2-NH_2 , con
componentes de copulación de la fórmula



o bien
cuaternizarse colorantes azoicos de la fórmula



20. con compuestos de la fórmula R_2-X (en estas formulas, D_2 , Y_1 , R_1 , R_2 , R_3 , X y n tienen el significado que ya se ha expuesto, mientras que Z' significa un átomo reactivo o un grupo reactivo).

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a ,
25. caracterizado por copularse compuestos diazoicos con 5-amino-



-pirazoles cuyo grupo amínico es un grupo amínico primario.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse componentes de copulación de la serie de los 3-metil-5-aminopirazoles.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse componentes de copulación de la serie de los 1-beta-aminoetil-3-metil-5-aminopirazoles.

10. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por emplearse como componentes de copulación los pirazoles cuyo grupo hidroxilamínico eterrificado, hidracínico o amínico que está ligado en posición 1 por medio del puente alquilénico contiene todavía un átomo de hidrógeno, a lo menos, ligado al átomo de nitrógeno unido al puente alquilénico.

20. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse como componente diazoico una amina de la serie heterocíclica o de la serie benecónica que presenta a lo menos un sustituyente negativo y a lo sumo tres sustituyentes negativos.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 8, caracterizado en que Y_1 significa un puente etilénico, mientras que R_1 y R_2 significan radicales de metilo, de etilo o de fenilo, o preferentemente, hidrogeno.

25. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 9 caracterizado en que X significa -Cl, -Br, -J, =SO₄,



$-\text{SO}_3$ -alquilo, $-\text{SO}_3$ -arilo o $-\text{SO}_3$ -O-alquilo.

11. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos básicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 48 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 de Mayo de 1969

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Amador José BARRAL