

368836



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>CD9</u>
SUBCLASE <u>B</u>

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: I.C.I. Case D.21180-SPAIN.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de colorantes monoazóicos insolubles en agua.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

=====

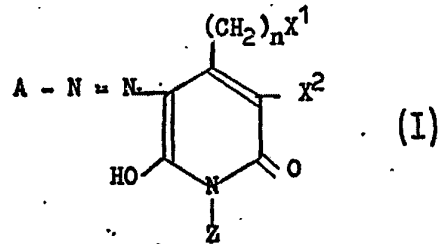
Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de colorantes monoazóicos insolubles en agua que son valiosos para el teñido de materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de poliésteres aromáticos.

5.



De acuerdo con la invención se proporcionan colorantes monoazóicos insolubles en agua libres de grupos ácido sulfónico y grupos ácido carboxílico que, en una de las posibles formas tautómeras, están representados por la fórmula:

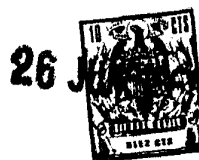
5.



en la que A es un radical arilo opcionalmente sustituido, n es 0 ó 1, Z es un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituidos, una de X^1 y X^2 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituidos o un radical -CN, -COOR, -COR ó -CONR¹R², y la otra X^1 y X^2 es un radical -CN, -COOR, -COR ó -CONR¹R², R es un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituidos y R¹ y R² representan cada una independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituidos, ó R¹ y R² conjuntamente forman con el átomo de nitrógeno N un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno de 5 ó 6 miembros.

Los colorantes monoazóicos de la invención pueden existir en un número de formas tautómeras. Por conveniencia, los colorantes sólo han sido formulados en una de estas formas, pero debe comprenderse que la Memoria incluye dentro de su alcance los colorantes en cualquiera de las posibles formas tautómeras.

Como ejemplos de radicales arilo opcionalmente sustituidos representados por A, pueden mencionarse los radicales naftilo opcionalmente sustituidos, con preferencia los radi-



- cales fenilo opcionalmente sustituidos, en particular los radicales fenilo que contienen uno o más sustituyentes, tales como cloro, bromo, ciano, trifluorometilo, nitro, alquilo inferior tal como metilo, alcoxi inferior tal como metoxi, alquil(inferior)sulfonilo tal como metilsulfonilo, alquil(inferior)carbonilo tal como acetilo, acilamino tal como acetilamino, dialquil(inferior)amino tal como dietilamino, ftalilo (de manera que forme un núcleo de antraquinona), carboalcoxi inferior tal como carbometoxi y carboetoxi y derivados de los mismos sustituidos por hidroxii y alcoxi inferior tales como carbo- β -metoxietoxi, carbo- β -hidroxietoxi y carbo- β -(β' -etoxietoxi)etoxi, sulfonamido y N-alquil inferior, N:N-dialquil inferior y N-fenil derivados de los mismos, tales como sulfon-N-metilamido, sulfon-N:N-di(etil)amida, sulfoanilida y sulfon-N-etilanilida, carbonamido y N-alquil inferior y N:N-dialquil inferior derivados de los mismos, tales como carbon-N-metilamido y carbon-N:N-di(etil)amido y sulfamato ($-\text{OSO}_2\text{NH}_2$) y N-alquil inferior y N:N-dialquil inferior derivados de los mismos.
5. 10. 15. 20. En toda esta Memoria, los términos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se emplean para designar radicales alquilo y alcoxi que contengan respectivamente de 1 a 4 átomos de carbono.
25. Los radicales alquilo opcionalmente sustituidos representados por Z, X¹, X², R, R¹ y R² son con preferencia radicales alquilo inferior opcionalmente sustituidos; y como ejemplos de tales radicales pueden mencionarse alquilo inferior tal como metilo, etilo, n-propilo y n-butilo, radicales hidroxialquilo inferior tales como β -hidroxietilo y β - ó γ -hidroxipropilo, radicales fenilalquilo inferior tales como
- 30.

26 JUN 1960

bencilo y β -feniletilo, y radicales alcoxi(inferior)alquilo(inferior) tales como β -(metoxi ó etoxi)etilo y γ -metoxi propilo. Los radicales arilo opcionalmente sustituidos representados por Z, X^1 , X^2 , R, R^1 y R^2 son con preferencia radicales fenilo opcionalmente sustituidos; y como ejemplos de tales radicales pueden mencionarse el fenilo mismo y toliilo, clorofenilo, anisilo, bromofenilo y dimetilfenilo.

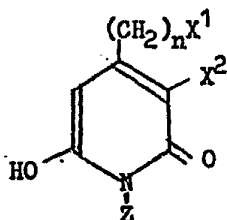
5.

Como ejemplos de los anillos heterocíclicos conteniendo nitrógeno de 5 y 6 miembros formados a partir de R^1 , R^2 y el átomo de nitrógeno pueden mencionarse morfolino, piperidino y pirrolidino.

10.

De acuerdo con la invención, el procedimiento para la obtención de los colorantes monoazóicos insolubles en agua, se caracteriza porque comprende copular un compuesto diazótico de una amina de fórmula $A-NH_2$ con un componente de copulación de fórmula:

15.



(II)

en la que A, X^1 , X^2 , Z y n se definen como anteriormente, encontrándose la amina y el componente de copulación libres de grupos ácido sulfónico y grupos ácido carboxílico.

20.

El proceso de la invención puede realizarse convenientemente por adición del compuesto diazótico, el cual puede, por ejemplo, encontrarse en forma de una solución o suspensión en un medio ácido acuoso, a una solución o suspensión del componente de copulación en agua y/o un líquido solubili

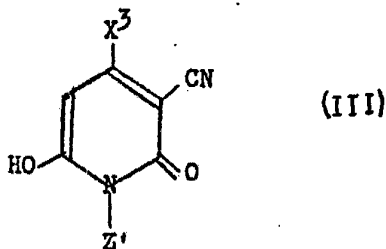


zante en agua que contenga opcionalmente un ácido inorgánico o un hidróxido o carbonato de metal alcalino, ajustándose si es necesario el pH de la mezcla para efectuar la copulación, y ulteriormente aislar el colorante resultante por métodos convencionales.

5. Como ejemplos de aminas de fórmula A-NH₂ pueden mencionarse 1-naftilamina ó 2-cloro-1-naftilamina, pero más especialmente aminas de la serie bencénica tales como anilina, o-, m- ó p-toluidina, o-, m- ó p-anisidina, o-, m- ó p-cloroanilina, o-, m- ó p-bromoanilina, o-, m- ó p-nitroanilina, 2:5-dicloroanilina, 2:4-dinitroanilina, 2:4-dinitro-6-(cloro ó bromo)anilina, 4-metanosulfonilanilina, 4-aminobenzotrifluoruro, 4- ó 5-nitro-2-toluidina, 4- ó 5-nitro-2-anisidina, 4- ó 5-cloro-2-anisidina, 4- ó 5-cloro-2-toluidina, 4- ó 5-bromo-2-anisidina, 2:6-di(cloro- ó bromo)-4-nitroanilina, 2:4:6-trinitroanilina, 2:4-dinitro-6-carbometoxianilina, 2-amino-5-nitrobenzotrifluoruro, 2:4-bis(metanosulfonil)anilina, 2-(cloro- ó bromo)-4-nitroanilina, metilantranilato, 4- ó 5-nitrometilantranilato, 4-aminobenzamida, 2:6-di(cloro- ó bromo)-anilina-4-sulfonamida, 2:6-di(cloro- ó bromo)-4-metilsulfonilanilina, 2:5-di(cloro- ó bromo)-4:6-dinitroanilina, 2-amino-3:5-dinitrobenzotrifluoruro, 3-amino-2-(cloro- ó bromo)-4:6-dinitro-(tolueno ó anisol), 3-amino-4-(cloro- ó bromo)-2:6-dinitro-(tolueno ó anisol), 2- ó 4-cianoanilina, 4-nitro-2-cianoanilina, 2:4-dinitro-6-cianoanilina, 2-nitro-4-cianoanilina, 2-cloro-4-cianoanilina, 4-aminodifenilo, 1- ó 2-aminoantraquinona, 3-amino-2:4:6-trinitrotolueno, 2-(cloro- ó bromo)-4-metilsulfonilanilina, 3-(cloro- ó bromo)-4-tiocianatoanilina, 2-(cloro- ó bromo)-4-sulfamilanilina, 2-amino-5-nitrofenilmetanosulfona, 2-amino-3:5-dini-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- trofenilmetilsulfona, 2-amino-3-(cloro- ó bromo-)-5-nitro-
 fenilmetilsulfona, 2-sulfamil-4-nitroanilina, 2-metilsulfa-
 mil-4-nitroanilina, 2-etilsulfamil-4-nitroanilina, 2-butil-
 sulfamil-4-nitroanilina, 2-dimetilsulfamil-4-nitroanilina,
 5. 2-metilsulfamil-4:6-dinitroanilina, 2-metilsulfamil-4-nitro-
 6-(cloro- ó bromo-)anilina, 2-fenilsulfamil-4-nitroanilina,
 2-amino-3-(cloro- ó bromo-)-5-nitrobenzoato de metilo, 2-amí-
 notereftalato de dimetilo, 2-amino-5-nitrotereftalato de dime-
 tilo, 4-aminobenzoato de β -metoxietilo, 4-aminobenzoato de
 10. β -hidroxietilo, 2-, 3- ó 4-sulfamato de anilina, sulfamato
 de 2-amino-4-clorofenilo y 2-, 3- ó 4-N:N-dimetilsulfamato
 de anilina.

- Una clase preferida de componentes de copulación para
 su empleo en el proceso de la invención comprende los compues-
 15. tos de fórmula:

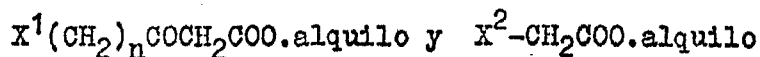


- en la que Z' es un radical alquilo o fenilo opcionalmente
 sustituidos y X³ es un radical alquilo inferior. Preferente-
 mente, X³ es el radical metilo y Z' un radical alquilo infe-
 rior opcionalmente sustituido, en particular el radical eti-
 20. lo o γ -metoxipropilo.

Los componentes de copulación de fórmula (II) pueden
 obtenerse por diversos métodos, tales como los descritos,
 por ejemplo, en "Compuestos Heterocíclicos- Piridina y sus
 derivados - Parte 3" que fué editado por Klingsberg y publi-

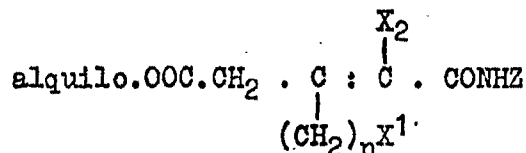


cado por Interscience Publishers en 1.962. Como métodos típicos se pueden citar, por ejemplo, (1) condensación conjunta de compuestos de fórmulas:

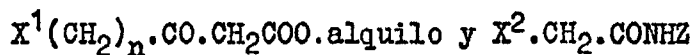


en presencia de un exceso de unaamina de fórmula Z-NH₂; (2) ciclación de una glutaconamida α:β-disustituida de fórmula:

5.

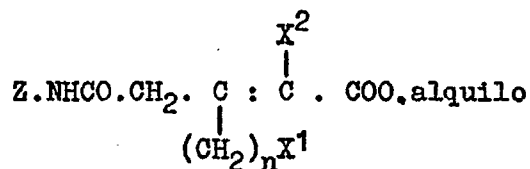


la cual se obtiene por condensación conjunta, en presencia de un catalizador básico, de compuestos de fórmula:

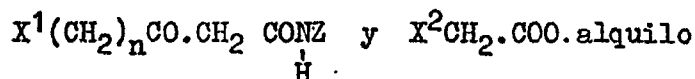


(3) ciclación de una glutaconamida α:β-disustituida de fórmula:

10.



la cual se obtiene por condensación conjunta, en presencia de un catalizador básico, de compuestos de fórmula:



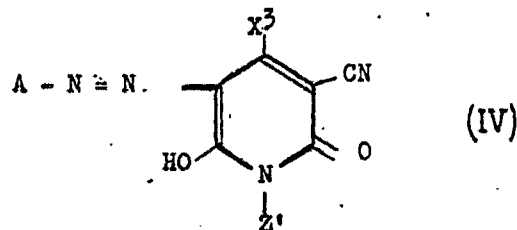
Como ejemplos específicos de los citados componentes de copulación pueden mencionarse: 1-(metil ó etil)-3 ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-(β-hidroxietil ó γ-metoxipropil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-(fenil, p-tolil ó p-anisil)-3-ciano-4-(metil ó fenil)-6-hidroxipirid-



-2-ona y 1-fenil-3-(carbonamido- ó carboetoxi)-4-(metil ó fenil)-6-hidroxipirid-2-ona.

5. Una clase preferida de los colorantes monoazóicos de la invención comprende los colorantes en los que A representa un radical fenilo opcionalmente sustituido.

Una segunda clase preferida de los colorantes monoazóicos de la invención comprende los colorantes de fórmula:



10. en la que A es un radical arilo opcionalmente sustituido y con preferencia un radical fenilo opcionalmente sustituido, Z' es un radical alquilo inferior o fenilo opcionalmente sustituidos y X³ es un radical alquilo inferior.

15. Con preferencia X³ es el radical metilo. Se prefiere además que Z' sea un radical alquilo inferior opcionalmente sustituido, en particular un radical etilo o γ-metoxipropilo.

20. Los colorantes monoazoicos insolubles en agua de la invención son valiosos para teñir materiales textiles sintéticos, en particular materiales textiles de acetato de celulosa y triacetato de celulosa, materiales textiles de poliamidas, tales como materiales textiles de polihexametilen adipamida, y preferentemente materiales textiles de poliésteres aromáticos, tales como materiales textiles de tereftalato de polietileno. Tales materiales textiles pueden encontrarse en la forma de fibra, hilado, o tela tejida o género de punto.

25.



- Dichos materiales textiles pueden teñirse convenientemente con los colorantes monoazóicos, como anteriormente se han definido, por inmersión del material textil en un baño de tinte que comprenda una dispersión acuosa de uno o más de dichos colorantes, cuyo baño de tinte contenga preferentemente un agente de superficie activa no-iónico, catiónico y/o aniónico, y ulterior calentamiento del baño de tinte durante un período de tiempo a una temperatura adecuada. En el caso de materiales textiles de acetato de celulosa secundaria es preferible realizar el proceso de teñido a una temperatura comprendida entre 60 y 85°C; en el caso de material textil de triacetato de celulosa o de poliamida es preferible realizar el proceso de teñido a 95-100°C; en el caso de materiales textiles de poliésteres aromáticos el proceso de teñido puede conducirse o bien a una temperatura comprendida entre 90 y 100°C, preferentemente en presencia de un vehículo tal como difenilo u *o*-hidroxi difenilo, o bien a una temperatura superior a 100°C, preferentemente entre 120 y 130°C, bajo presión superatmosférica.
- Alternativamente, la dispersión acuosa del colorante monoazoico citado puede aplicarse a los materiales textiles mediante un proceso de imprimación ó estampación, seguido por calentamiento o vaporizado del material textil. En tales procesos es preferible incorporar un agente espesante tal como goma de tragacanto, goma arábica o alginato sódico, en la dispersión acuosa del colorante monoazóico citado.

- Al terminar el proceso de teñido es preferible dar al material textil teñido un enjuagado en agua o un breve tratamiento de jabonado antes de secar finalmente el mate-



rial textil teñido. En el caso de materiales textiles de poliésteres aromáticos es preferible también someter el material textil teñido a un tratamiento en una solución acuosa alcalina de hidrosulfito sódico antes del tratamiento de jabonado con el fin de eliminar el colorante flojamente adherido de la superficie del material textil.

5.

Los colorantes monoazóicos tienen excelente afinidad y propiedades de consolidación sobre materiales textiles sintéticos, y en particular sobre materiales textiles de

10.

poliésteres aromáticos, por lo cual permiten obtener unas vivezas intensas de tonalidad. Los teñidos resultantes, que oscilan en una tonalidad del amarillo al violeta, tienen excelente solidez a la luz, a los tratamientos en húmedo, y, en particular a los tratamientos por calor seco, tales como

15.

aquellos que se realizan a elevadas temperaturas durante las operaciones de plisado.

20.

Si se desea, los colorantes de la invención pueden aplicarse sobre materiales textiles sintéticos en conjunción con otros colorantes dispersos, tales como los descritos en, por ejemplo, las Memorias Británicas Nos. 806.271, 835.819, 840.903, 847.175, 852.396, 852.493, 859.899, 865.328, 872.204, 894.012, 908.656, 909.843, 910.306, 913.856, 919.424, 944.513, 944.722, 953.887, 959.816, 960.235 y 961.412.

25.

La invención se ilustra a continuación, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se indican en peso.

EJEMPLO 1

30.

Se añadieron 10 partes de una solución acuosa al 14% de nitrito sódico a una solución de 1,9 partes de anilina



- en una mezcla de 100 partes de agua y 25 partes de una solución acuosa al 7,1 % de ácido clorhídrico, manteniéndose la temperatura entre 0 y 5 °C por enfriamiento externo. La solución resultante del compuesto diazónico se añadió entonces gradualmente a una solución de 4,5 partes de 1-fenil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona y 5 partes de acetato sódico en 100 partes de una solución al 1 % de hidróxido sódico a una temperatura del orden de 0 a 5 °C y la mezcla se agitó durante 15 minutos a la misma temperatura. La mezcla se acidificó entonces con ácido acético y el colorante precipitado se filtró, se lavó con agua y se secó.

5. Cuando el colorante así obtenido se dispersó en un medio acuoso tiñó los materiales textiles de poliésteres aromáticos en tonalidades amarillo verdosas de excelente solidez a la luz, al lavado y a los tratamientos por calor seco. El colorante tenía también excelentes propiedades de consolidación sobre materiales textiles de poliésteres, por lo que permitieron obtener rápidamente intensas vivezas de tonalidad.

10. La 1-fenil-3-ciano-4-metil-6-hidropirid-2-ona utilizada en el anterior ejemplo se obtuvo por condensación de acetoacetanilida con cincacetato de etilo en presencia de etóxido sódico.

15. La siguiente Tabla proporciona más ejemplos de los colorantes monoazónicos de la invención, los cuales son obtenidos por diazotación de las aminas indicadas en la segunda columna de la Tabla y copulación de los compuestos diazoicos resultantes con los componentes de copulación indicados en la tercera columna de la Tabla, mediante métodos similares al descrito en el ejemplo 1. La cuarta columna de



la Tabla proporciona las tonalidades obtenidas cuando los colorantes se aplican a materiales textiles de poliésteres aromáticos.

<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tonalidad</u>
2	<u>o</u> -nitroanilina	1-fenil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo-verdoso
3	<u>o</u> -cloroanilina	idem	idem
4	<u>p</u> -cloroanilina	"	"
5	etil- <u>p</u> -aminobenzoato	"	"
6	3-aminofenil-N:N-dimetilsulfamato	"	"
7	β -etoxietil- <u>p</u> -aminobenzoato	"	"
8	β -hidroxietil- <u>p</u> -aminobenzoato	"	"
9	<u>p</u> -toluidina	"	Amarillo-rojizo
10	<u>p</u> -anisidina	"	idem
11	anilina	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo-verdoso
12	etil- <u>p</u> -aminobenzoato	idem	idem
13	β -etoxietil- <u>p</u> -aminobenzoato	"	"
14	β -hidroxietil- <u>p</u> -aminobenzoato	"	"
15	<u>o</u> -nitroanilina	"	"
16	<u>m</u> -nitroanilina	"	"
17	<u>p</u> -nitroanilina	"	"
18	<u>p</u> -aminobencenosulfonamida	"	"
19	<u>p</u> -aminobencenosulfon-N-etilamida	"	"
20	2:4-dicloroanilina	"	"
21	2:4:5-tricloroanilina	"	"
22	<u>p</u> -toluidina	"	Amarillo-rojizo
23	<u>p</u> -anisidina	"	idem
24	<u>p</u> -aminoacetanilida	"	"



<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tonalidad</u>
25	N-(p-aminofenil)ftalimida	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Naranja
26	anilina	1-(γ -metoxipropil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo-verdoso
27	p-cloroanilina	idem	idem
28	etil-p-aminobenzoato	"	"
29	3-aminofenil-N:N-dimetil-sulfamato	"	"
30	anilina	1-(β -hidroxietil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
31	p-cloroanilina	idem	"
32	p-nitroanilina	"	"
33	etil-p-aminobenzoato	"	"
34	p-aminobencenosulfonamida	"	"
35	2:4-dicloroanilina	1-fenil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
36	β -metoxietil-4-aminobenzoato	idem	"
37	4-aminobencenosulfon-N-etilamida	"	"
38	anilina	1-(p-metoxifenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
39	4-cloroanilina	idem	"
40	idem	1-(p-N-etilsulfamoilfenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
41	anilina	idem	"
42	2-amino-p-xileno	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo-rojizo
43	4-cloroanilina	idem	Amarillo-verdoso
44	2:5-dicloroanilina	"	idem



<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tonalidad</u>
45	2:4:6-tricloroanilina	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi- pirid-2-ona	Amarillo- verdoso
46	2-cloro-4-nitroanilina	idem	idem
47	2-metoxi-4-nitroanilina	"	Amarillo- rojizo
48	2-metoxi-5-nitroanilina	"	idem
49	4-metoxi-2-nitroanilina	"	Naranja
50	β -metoxietil-4-aminoben- zoato	"	Amarillo- verdoso
51	dimetil-aminotereftalato	"	idem
52	3-aminofenil-N:N-dimetil- sulfamato	"	"
53	4-aminobencenosulfon-N- n-propilamida	"	"
54	4-aminobencenosulfon-N: N-dimetilamida	"	"
55	4-aminobencenosulfon-N: N-di(n-propil)amida	"	"
56	4-aminobencenosulfon-N- fenil-N-etilamida	"	"
57	3-aminobencenosulfon-N:N -dimetilamida	"	"
58	4-aminobenzamida	"	"
59	4-aminobenc-N-etilamida	"	"
60	4-aminobenc-N:N-dietil- amida	"	"
61	5-cloro-2-metilanilina	"	"
62	5-cloro-2-metoxianilina	"	Amarillo- rojizo
63	4-metil-2-nitroanilina	"	idem
64	2-metil-4-nitroanilina	"	"
65	4-cloro-2-nitroanilina	"	"
66	2-metil-5-nitroanilina	"	Amarillo- verdoso

26 JUN.



- 15 -

<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tonalidad</u>
67	β -metoxietil-3-aminobenzoato	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	Amarillo-verdoso
68	3-aminobencenosulfon-N-etilamida	idem	idem
69	3-aminobencenosulfon-N:N-diethylamida	"	"
70	4-cloro-2-metil-anilina	"	"
71	4-cloro-2-metoxianilina	"	Amarillo-rojizo
72	β -metoxietil-2-aminobenzoato	"	Amarillo-verdoso
73	β -(β' -metoxietoxi)etil-4-aminobenzoato	"	idem
74	β -(β' -etoxietoxi)etil-4-aminobenzoato	"	"
75	α : γ -bis(metoxi)isopropil-4-amino-benzoato	"	"
76	4-aminobencenosulfon-N-etilamida	1-(γ -metoxipropil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	"
77	2:4-dicloroanilina	idem	"
78	2:4:6-tricloroanilina	"	"
79	5-cloro-2-metil-anilina	"	"
80	5-cloro-2-metoxianilina	"	Amarillo-rojizo
81	2-nitroanilina	"	Amarillo-verdoso
82	3-nitroanilina	"	idem
83	4-nitroanilina	"	"
84	4-metil-2-nitroanilina	"	Amarillo-rojizo
85	2-metil-5-nitroanilina	"	idem
86	2-metil-4-nitroanilina	"	"
87	4-cloro-2-nitroanilina	"	Amarillo



<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tonalidad</u>
88	2-cloro-4-nitroanilina	1-(γ -metoxipropil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo
89	β -metoxietil-4-aminobenzoato	idem	Amarillo-verdoso
90	4-aminobencenosulfon-N:N-dietilamida	"	idem
91	3-aminobencenosulfon-N:N-dietilamida	"	"
92	3-aminobencenosulfon-N-etilamida	"	"
93	4-cloro-2-metil-anilina	"	Amarillo
94	4-cloro-2-metoxianilina	"	Amarillo-rojizo
95	4-metoxi-2-nitroanilina	"	Naranja
96	2-metoxi-5-nitroanilina	"	Amarillo
97	2-metoxi-4-nitroanilina	"	Naranja
98	2:4:5-tricloroanilina	1-(β -hidroxietil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo-verdoso
99	2-nitroanilina	idem	idem
100	3-nitroanilina	"	"
101	β -metoxietil-4-aminobenzoato	"	"
102	β -hidroxietil-4-aminobenzoato	"	"
103	4-aminoacetanilida	"	Naranja
104	4-aminobencenosulfon-N-etilamida	idem	Amarillo-verdoso
105	4-aminobenzamida	"	idem
106	4-aminobenc-N-etilamida	"	"
107	4-dietilaminoanilina	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Violeta
108	1-naftilamina	idem	Amarillo-rojizo



<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tonalidad</u>
109	2-cloro-1-naftilamina	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo-rojizo
110	1-aminoantraquinona	idem	idem
111	2-aminoantraquinona	"	"
112	4-aminodifenilo	"	Amarillo-verdoso
113	4-cloroanilina	1-bencil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	idem
114	2-nitroanilina	idem	"
115	idem	1-(o-tolil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
116	4-cloroanilina	idem	"
117	idem	1-(o-metoxifenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
118	2-nitroanilina	idem	"
119	idem	1-(2':4'-dimetilfenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
120	4-cloroanilina	idem	"
121	4-metoxi-2-nitroanilina	"	"
122	2-nitroanilina	1-(p-clorofenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
123	2-cloroanilina	1-(naft-1'-il)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
124	4-cloroanilina	idem	"
125	3-nitroanilina	1-etil-3-carboetoxi-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
126	idem	1-etil-3-carbobenciloxi-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	"
127	4-metoxi-2-nitroanilina	idem	Naranja
128	2:4-dicloroanilina	1-etil-3-carbamoil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo-rojizo
129	idem	1-etil-3-N:N-diethylcarbamoil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	idem



<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tonalidad</u>
130	2-cloroanilina	1-etil-3-N-fenilcarbamoil-4-metil-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	Amarillo-rojizo
131	etil-4-aminobenzoato	idem	idem
132	2-nitroanilina	"	"
133	4-metoxi-2-nitroanilina	"	Naranja,
134	2-metoxi-4-nitroanilina	"	idem
135	3-nitroanilina	"	Amarillo-verdoso
136	4-cloroanilina	1-etil-3-(piperidin-1'-il-carbamoil)-4-metil-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	idem
137	2-nitroanilina	idem	"
138	4-cloroanilina	1-etil-3-acetil-4-metil-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	"
139	4-dietilaminoanilina	idem	Violeta
140	4-dietilamino-2-metil-anilina	"	Violeta-azulado
141	4-cloroanilina	1-etil-3-ciano-4-etoxicarbonilmetil-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	Amarillo-verdoso
142	idem	1-etil-3-ciano-4-carboetoxi-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	idem
143	2-nitroanilina	idem	"
144	etil-4-aminobenzoato	"	"
145	4-metoxi-2-nitroanilina	1-etil-3-ciano-4-carbamoil-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	Naranja
146	3-nitroanilina	1-etil-3-ciano-4-N-etilcarbamoil-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	Amarillo-verdoso
147	3-nitroanilina	1-etil-3-ciano-4-N-fenilcarbamoil-6-hidroxi- <u>pirid-2-ona</u>	"
148	4-cloroanilina	idem	"
149	2-metoxianilina	"	Amarillo-rojizo
150	2-metoxi-4-nitroanilina	"	Naranja



<u>Ejemplo</u>	<u>Amina</u>	<u>Componente de copulación</u>	<u>Tonalidad</u>
151	4-metoxi-2-nitroanilina	1-etil-3-ciano-4-N-fenil-carbamoil-6-hidroxipirid-2-ona	Naranja
152	idem	1-etil-3-ciano-4-fenil-6-hidroxipirid-2-ona	idem
153	"	1-etil-3-ciano-4-(p-metoxifenil)-6-hidroxipirid-2-ona	"
154	"	1-etil-3-ciano-4-(p-clorofenil)-6-hidroxipirid-2-ona	"
155	"	1-etil-3-ciano-4-(N-etil-carbamoilmetil)-6-hidroxipirid-2-ona	"
156	4-cloroanilina	1-etil-4-N-etilcarbamoil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo-verdoso
157	idem	1-etil-4-carboetoxi-6-hidroxipirid-2-ona	idem
158	2:4-dinitro-6-bromoanilina	1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona	Amarillo
159	2-ciano-4-nitroanilina	idem	idem
160	4-metilsulfonil-anilina	"	"
161	2-trifluormetil-anilina	"	"
162	4-acetil-anilina	"	"
163	2-nitroanilina	1-etil-3-ciano-4-cianometil-6-hidroxipirid-2-ona	"
164	4-cloroanilina	idem	"
165	idem	1-etil-3-ciano-4-acetilmetil-6-hidroxipirid-2-ona	"
166	2-nitroanilina	idem	"



La 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona empleada en los ejemplos anteriores se obtuvo por condensación conjunta de acetoacetato de etilo, cianoacetato de etilo y etilamina.

5. La 1-(γ -metoxipropil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona empleada en los ejemplos anteriores se obtuvo por condensación conjunta de acetoacetato de etilo, cianoacetato de etilo y γ -metoxipropilamina.

10. La 1-(β -hidroxietyl)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona empleada en los ejemplos anteriores se obtuvo por condensación conjunta de acetoacetato de etilo, cianoacetato de etilo y β -hidroxietylamina.

15. La 1-(*o*-metoxifenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-(*p*-metoxifenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-(*o*-tolil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-(*p*-N-etil-sulfamoylfenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, 1-(2':4'-dimetilfenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, y 1-(*p*-clorofenil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona, empleadas en los ejemplos anteriores se obtuvieron por condensación de la acetoacetanilida apropiadamente sustituida con cianoacetato de etilo en presencia de etóxido sódico.

20. La 1-bencil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por condensación conjunta de acetoacetato de etilo, cianoacetato de etilo y bencilamina.

25. La 1-(naft-1'-il)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por condensación de acetoacet-1-naftilamida con cianoacetato de etilo en presencia de etóxido sódico.

30. La 1-etil-3-carboetoxi-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por condensación de acetoacetelilamida con malonato de dietilo en presencia de etóxido sódico. Este producto



después de transesterificación con alcohol bencílico dió 1-etil-3-carbobenciloxi-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona.

5. La 1-etil-3-(carbamoil, N:N-dietilcarbamoil, N-fenil carbamoil ó piperidin-1'-ilcarbamoil)-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por tratamiento de 1-etil-3-carboetoxi-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona con amoniaco, dietilamina, anilina y piperidina respectivamente.

10. La 1-etil-3-acetil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por reacción de 1-etil-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona con cloruro de acetilo en presencia de cloruro de aluminio.

La 1-etil-3-ciano-4-etoxicarbonilmetil-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por condensación de dicarboxilato de etilacetona con cianoacetilamida en presencia de etóxido sódico.

15. La 1-etil-3-ciano-4-carboetoxi-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por condensación del éster dietílico del ácido oxaloacético con cianoacetilamida en presencia de etóxido sódico. Este producto después de tratamiento con amoniaco, etilamina o anilina dió los correspondientes 4-carbamoil derivados.

La 1-etil-3-ciano-4-(fenil, p-metoxifenil y p-clorofenil)-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvieron por condensación conjunta de benzoilacetato de etilo o los p-metoxi ó p-cloro derivados del mismo, cianoacetato de etilo y etilamina.

25. La 1-etil-3-ciano-4-(N-etilcarbamoilmetil)-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por reacción de 1-etil-3-ciano-4-etoxicarbonilmetil-6-hidroxipirid-2-ona con etilamina.

30. La 1-etil-4-N-etilcarbamoil-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por calentamiento de una mezcla de ácido cítrico y etilamina bajo presión. Este compuesto después de hidrólisis



y ulterior esterificación dió 1-etil-4-carboetoxi-6-hidroxi pirid-2-ona.

5. La 1-etil-3-ciano-4-cianometil-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por condensación conjunta de cianoacetato de etilo, cianoacetato de etilo y etilamina.

La 1-etil-3-ciano-4-acetilmetil-6-hidroxipirid-2-ona se obtuvo por condensación conjunta de 3:5-dioxohexanoato de etilo, cianoacetato de etilo y etilamina.

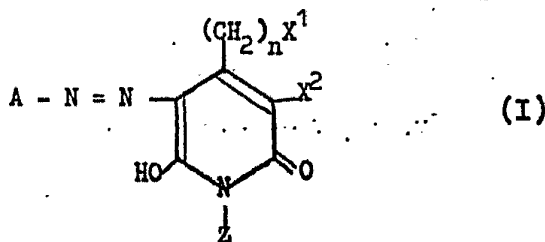
- N O T A -

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

15. que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 27 de junio de 1968, bajo el número 30763/68, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y

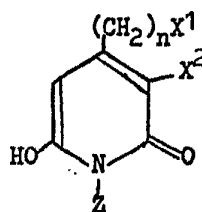
20. por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES MONOAZOICOS INSOLUBLES EN AGUA; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1ª.- Procedimiento para la producción de colorantes monoazóicos insolubles en agua, libres de grupos ácido sulfónico y grupos ácido carboxílico, que, en una de las posibles formas tautómeras, están representados por la fórmula:





- en la que A es un radical arilo opcionalmente sustituido; n es 0 ó 1; Z es un radical arilo o alquilo opcionalmente sustituidos; una de X^1 y X^2 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituidos o un radical -CN, -COOR, -COR ó -CONR¹R² y la otra de X^1 y X^2 es un radical -CN, -COOR, -COR ó -CONR¹R², en donde R es un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituidos y R¹ y R² representan cada una independientemente un átomo de hidrógeno o un radical alquilo o arilo opcionalmente sustituidos, o R¹ y R² conjuntamente forman con el átomo de nitrógeno N un anillo heterocíclico conteniendo nitrógeno de 5 ó 6 miembros, caracterizado porque comprende copular un compuesto diazoico de una amina de fórmula A-NH₂ con un componente de copulación de fórmula:

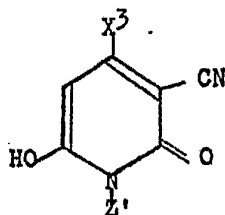


(II)

15. en la que A, X^1 , X^2 , Z y n se definen como anteriormente, encontrándose la amina y el componente de copulación libres de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico.

20. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula un compuesto diazoico de una anilina opcionalmente sustituida.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como componente de copulación se emplea uno de fórmula:



(III)

en la que Z' es un radical alquilo inferior o arilo opcionalmente sustituidos y X³ es un radical alquilo inferior.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como componente de copulación se emplea 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona.

5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como componente de copulación se emplea 1-(γ-metoxipropil)-3-ciano-4-metil-6-hidroxipirid-2-ona.

10. 6^a.- Procedimiento para la producción de colorantes monoazoicos insolubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid

26 JUN, 1968

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado A. GARCÍA BRAVO