

373401

Case 6594/E



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORAN-
TES AZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONY
ME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos
colorantes azoicos que contienen un radical, a lo menos,
de la fórmula



5. en la que

D es el radical de un componente diazoico y
A es el radical de una piridona ligada en posi-
ción 5 al puente azoico y que contiene junto
al átomo de nitrógeno un grupo amínico o un

BAD ORIGINAL

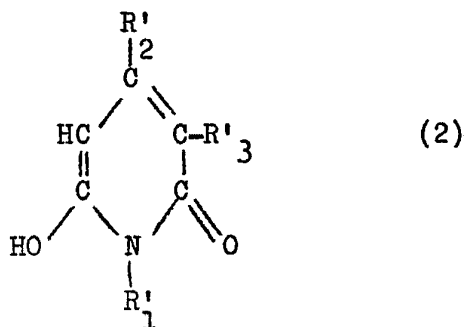
373401 = 2 =



substituyente orgánico (en particular un substituyente ligado por medio de un átomo de carbono).

Los nuevos colorantes se derivan de los componentes de copulación de la fórmula

5.



10.

en la que

- R'₁ significa un substituyente orgánico cualquiera o un grupo amínico;
- R'₂ significa un radical alquílico o arílico, eventualmente substituido, o un radical heterocíclico; y
- R'₃ significa un radical cianógeno o un radical (ligado por medio de su puente -SO₂- o -CO-) acílico.

20.

El radical R'₂ puede, siempre que represente un radical alquílico, ser saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico. Substituyentes preferidos en los radicales alquílicos y también en los radicales arílicos son,

373401

= 3 =



- por ejemplo, los átomos de halógeno (en particular, átomos de cloro o de bromo), ciano, alcoxilo, aminocarbonilo, grupos eventualmente substituídos de mono- y di-alquilaminocarbonilo, fenilaminocarbonilo eventualmente substituído, alcoxicarbonilo, grupos de alquilcarboniloxilo, cianoalquiloxilo, alquilamino, sulfocianuro o hidroxilo, radicales arílicos, grupos ariloxílicos, hidroxialquílicos y acílicos y asimismo grupos heterocíclicos. Los grupos hidroxílicos pueden estar eterificados o esterificados.
- 5.
10. En calidad de radicales heterocíclicos entran en cuenta, por ejemplo, el radical furantiofénico o el radical tiazólico.

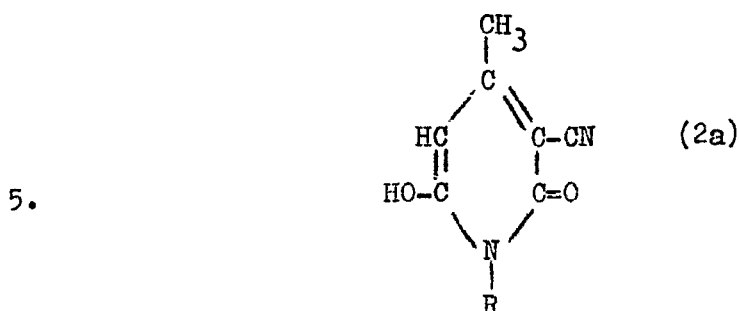
- En calidad de radicales R'_3 entran en cuenta, por ejemplo, los radicales arílicos ligados por medio de un puente $-SO_2-$ o $-CO-$ (como, por ejemplo, fenilo o naftilo), que eventualmente pueden estar substituídos; los radicales alquílicos; los grupos amínicos primarios o secundarios; los radicales heterocíclicos, que pueden estar ligados al puente $-SO_2-$ o al puente $CO-$ por un heteroátomo o por un átomo de carbono; los grupos alcoxílicos, cuyo radical alquílico puede estar eventualmente substituído (por ejemplo, por uno de los substituyentes mencionados en la explicación de R'_2), los grupos ariloxílicos (como, por ejemplo, el grupo fenoxílico), etcétera.
- 15.
- 20.
- 25.

Particular interés tienen los componentes de

373401 = 4 =



copulación de la fórmula



donde

10. R representa un sustituyente orgánico cualquiera o un grupo amínico.

15. Se los obtiene por reacción de un mol de éster etílico de ácido cianoacético, un mol de éster etílico de ácido acetoacético y uno a dos moles de una amina primaria o una dialquilhidracina asimétrica, a temperaturas de 50 a 200° C, y preferentemente de 100 a 150° C, a ser posible en disolventes normales (como, por ejemplo, los alcoholes), en cuyo caso, si es preciso, la reacción se efectúa en autoclave.

20. En ocasiones, los colorantes acabados pueden convertirse también, por sustitución, en derivados funcionales. Por ejemplo, pueden acilarse los grupos omega-hidroxiálqulicos que se hallan junto al átomo de nitrógeno piridónico.

373401

= 5 =



- En calidad de aminas primarias entran en cuenta para la preparación de las piridonas N-sustituídas las aminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, aromáticas y heterocíclicas, preferentemente exentas de
5. grupos ácidos hidrosolubilizantes. Cabe señalar, por ejemplo:
- la metilamina,
 - la etilamina,
 - la n-propilamina,
 - 10. la n-butilamina,
 - la butilamina secundaria,
 - la n-amilamina,
 - la n-octilamina,
 - la n-octadecilamina,
 - 15. la n-dodecilamina,
 - la 2-hidroxi-etilamina,
 - la 3-hidroxi-propilamina,
 - la 4-hidroxi-butilamina,
 - la 3-metoxi-propilamina,
 - 20. la 3-etoxi-propilamina,
 - la 3-etilhexilamina,
 - la 3-lauriloxi-propilamina,
 - la 2-cianoetilamina,
 - el éster metílico de ácido aminoacético,
 - 25. la N,N-dimetiletilenamina,

373401



- la N,N-dietiletildiamina,
- la 3-dietilaminopropilamina,
- la 3-dimetilaminopropilamina,
- la N-hidroxietil-1,3-propandiamina,
- 5. la N,N-di-(metil-etil- o n-butil)-trimetilendiamina,
- la N,N-bis-hidroxietil-trimetilendiamina,
- la N-(3-aminopropil)-morfolina,
- la bencilamina,
- la 2-feniletilamina,
- 10. la ciclohexilamina y
- la ciclooctilamina;
- las aminas primarias de la serie bencénica, que pueden estar substituidas, por ejemplo, por uno o más de los substituyentes siguientes:
- 15. átomos de halógeno,
- grupos alquílicos con 8 átomos de carbono a lo sumo,
- grupos alcoxi- o alquil-tio con 1 a 4 átomos de carbono,
- radicales aril-, ariloxi- o aril-tio,
- 20. grupos alquiloxicarbonílicos con 1 a 4 átomos de carbono
- o
- grupos nitro-, ciano- o trifluoro-metálicos,
- como por ejemplo:
- aminobenceno,
- 25. 2-, 3- o 4-cloro-, -fluoro-, -bromo-, -metoxi-, -fenoxi-,

373401

= 7 =



- feniltio- o -metoxicarbonil-benceno,
éter 4-amino-4'-metil-difenílico,
1- o 2-aminonafteno,
1-amino-5,6,7,8-tetrahidronaftalina
5. 4-amino-1,1'-azobenceno,
4-amino-2'-hidroxi-5'-metil-1,1'-azobenceno,
alfa-tetrahidrofurfurilamina,
beta-tetrahidrofurfurilamina,
2-amino-tiazol,
10. 2- o 3-aminopiridina,
2-amino-(3-, 4-, 5- o 6-metil)-piridina,
4-aminometilpiridina,
2-aminobenzotiazol,
3-aminosulfolano y
15. 1-amino-4-(p-aminoetilamino)-antraquinona,
lo mismo que otras aminas empleadas según los Ejemplos.

En calidad de aminas diprimarias entran en cuenta, por ejemplo:

- la etilendiamina,
20. la 1,3-propilendiamina,
la 2,2,4-trimetil-hexametilendiamina,
la isoforon-diamina (3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilamina),
la orto-, meta- y para-fenilendiamina y
15. la orto-, meta- y para-alfa,alfa'-xililendiamina,

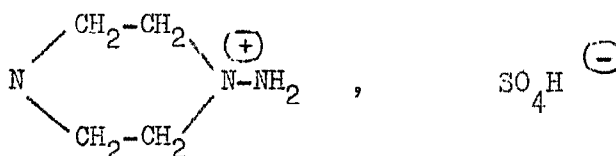
373401 = 8 =



aunque se prefiere emplear las diaminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas.

En calidad de derivados hidracínicos entran en cuenta principalmente los derivados alifáticos bisubstituidos asimétricamente, como la hidracina de la fórmula

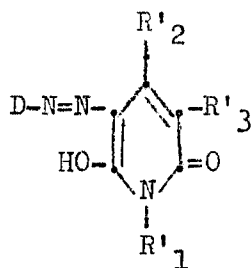
5.



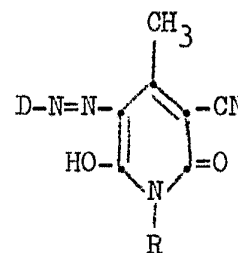
10. lo mismo que la N-aminopiperidina y, sobre todo, la N,N-dimetilhidracina.

Colorantes preferidos son los de la fórmula

15.



y en particular los de la fórmula



donde

20. R'_1 , R'_2 y R'_3 tienen el significado que ya se ha expuesto;

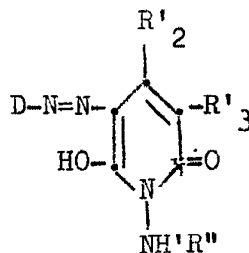


R o R'₁ representan un radical cicloalifático, aromático, heterocíclico y, preferentemente, alicíclico o alifático, exento de grupos ácidos, o un grupo amínico; y

5. D representa el radical de un componente diazótico.

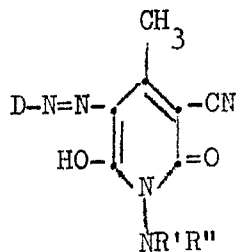
El radical R o R'₁ puede sin embargo contener también uno de los grupos fibrorreactivos que se reseñan más adelante, como los grupos de ácido sulfónico,

10. Otro grupo preferido de colorantes son los de la fórmula



y en particular los de la fórmula

20.



373401

= 10 =



donde

D, R'₂ y R'₃ tienen el mismo significado que antes, mientras que

- 5. R' y R'' denotan átomos de hidrógeno o radicales alifáticos, eventualmente unidos entre si y/o que contienen heteroátomos.

- 10. Entren en cuenta, por ejemplo, los colorantes en los que el radical D del componente diazoico presenta a lo menos un grupo hidrosolubilizante ácido y puede contener además una agrupación fibrorreactiva.

- 15. En calidad de agrupaciones reactivas entran en cuenta, por ejemplo, los radicales acílicos alfa,beta-insaturados de ácidos carboxílicos alifáticos, como el radical acrílico, el radical alfa-bromo- o alfa-cloro-acrílico y los radicales de la fórmula



- 20. (donde una de las dos X significa hidrógeno y la otra X significa cloro o bromo); y, de preferencia, los radicales que contienen substituyentes móviles. En tales radicales, el substituyente móvil, o sea reactivo en presencia de álcali con los materiales de fibra, puede estar ligado en un radical heterocíclico que contenga dos átomos de nitrógeno (por ejemplo, en un radical pirimidínico) o el radi-
- 25.

373401



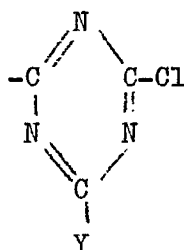
= 11 =

cal acílico de un ácido con un grupo de ácido, a lo menos, de la composición



5. o sea, por ejemplo, a un radical acílico que proceda del ácido cianúrico o del ácido barbitúrico o de un ácido carboxílico alifático o cicloalifático. En el caso del radical acílico procedente del ácido cianúrico,
10. los colorantes contienen a lo menos un átomo de halógeno ligado a un anillo 1,3,5-triacínico, o sea, por ejemplo, a un anillo diclorotriacínico o un anillo monoclorotriacínico, como los de la fórmula

15.



donde

20. Y significa un grupo amínico (lo eventual sustitución ulterior) o un grupo oxí o tio sustituido.

En calidad de radicales que se derivan del ácido barbitúrico cabe mencionar, por ejemplo, los radicales di- y tri-cloro- o -bromo-pirimidínicos, lo mismo

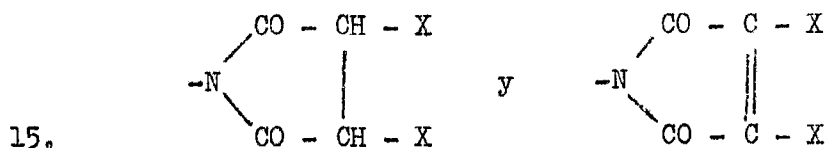
373401

= 12 =



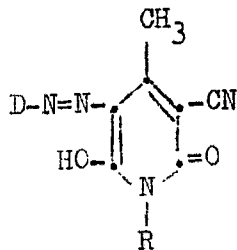
que los radicales pirimidínicos con grupos sulfonílicos desdoblables o el radical 2,6-difluoro-5-cloropirimidínico. Los radicales acílicos que se derivan de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos contienen prefe-

5. rentemente átomos de halógeno y sólo unos pocos átomos de carbono, por ejemplo 2 a 5. Como ejemplos cabe señalar aquí el radical cloroacetílico, el radical alfa- o beta-cloropropionílico y, sobre todo, el radical alfa,beta-dicloro- o alfa-beta-dibromo-propionílico y los radicales
10. de ácido fluorociclobutancarboxílico, en particular los radicales de ácido tri- y tetra-fluorociclobutancarboxílico, lo mismo que los radicales de las fórmulas



donde una de las X significa un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de cloro o de bromo) y la otra X significa un átomo de halógeno o de hidrógeno.

20. Particularmente valiosos son los colorantes de la fórmula





donde

R tiene el mismo significado que en la fórmula (2a) y

5. D significa el radical de un componente diazoico de la serie bencénica o naftalínica que contiene a lo menos un grupo ácido y, eventualmente, un grupo azoico,

lo mismo que sus compuestos de metal pesado.

10. Además de un grupo ácido (por ejemplo, un grupo de sulfato o carboxilo y, sobre todo, un grupo de ácido sulfónico), en el radical D pueden estar contenidos otros substituyentes más, como grupos de alcoxilo, oxi, acilamino, ciano, sulfonilo, sulfamido o nitro y/o átomos de halógeno, y con ventaja substituyentes fibro-
15. rreactivos.

20. Los colorantes de este invento pueden obtenerse por copulación de las respectivas piridonas N substituidas, por ejemplo en medio acuoso, ácido, neutro o débilmente alcalino, con compuestos diazoicos de aminas aromáticas o heterocíclicas que presenten a lo menos un grupo ácido. A título de ejemplos de tales aminas pueden citarse las siguientes:

25. ácido aminoazobencen-mono- o -di-sulfónico,
ácido 1-amino-2-, -3- o -4-sulfónico,
ácido 1-aminobencen-3- o -4-carboxílico,

373401

= 14 =



5. ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
ácido 4-amino-1-metoxibencen-2-sulfónico,
ácido 2-amino-1-metoxibencen-4-sulfónico,
ácido 3-amino-6-oxibenzoico-5-sulfónico,
ácido 5-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
ácido 4-acetilamino-2-aminobencen-1-sulfónico,
ácido 5-acetilamino- o -benzoi lamino-2-aminobencen-
1-carboxílico,
10. ácido 1-amino-3-(2',4'-diclorotriacinil-(6))-amino-
bencen-4-sulfónico,
ácido 1-amino-3-(2'-cloro-4'-aminotriacinil-(6))-
aminobencen-4-sulfónico,
ácido cloro- o nitro-aminobencensulfónico,
15. ácido 1-aminonaftalin-4-, -5-, -6- o -7-sulfónico,
ácido 2-aminonaftalin-4-, -6-, -7- o -8-sulfónico,
ácido 2-aminonaftalin-1-sulfónico,
1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
ácido 2-aminonaftalin-1,5-disulfónico,
20. ácido 2-aminonaftalin-3,6-, -4,8-, -5,7- o -6,8-
disulfónico,
ácido 1- o 2-aminonaftalin-trisulfónico,
ácido 1-(3'-4'-aminobenzoil)-aminobencen-3-sulfó-
nico,
25. ácido 3-aminopiren-8- o -10-monosulfónico,
ácido 3-aminopiren-5,8- o -5,10-disulfónico,



- ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico, los derivados O-acílicos de ácidos aminonaftolsulfónicos, por ejemplo los derivados O-acílicos del ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico,
5. el ácido dehidrotiotoluidinsulfónico y, sobre todo, las aminas que conducen a colorantes metalizables, como
- el ácido 2-aminobenzoico-4- o -5-sulfónico
10. el ácido 6-cloro-, 6-nitro- o 6-acetilamino-2-aminofenol-4-sulfónico,
- el ácido 2-aminofenol-4- o -5-sulfónico,
- el 3-amino-2-oxibenzoico-5-sulfónico,
- el ácido 2-aminofenol-4- o -5-sulfónico,
15. el ácido 4-cloro- o 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfónico,
- el ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico y
- el ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico.

- Cuando las aminas cuyos compuestos diazocicos se emplean para la preparación de los colorantes de este invento contienen en posición vecina al grupo amínico una agrupación capacitada para la formación del complejo metálico (por ejemplo, un grupo carboxílico, un grupo oxi o un grupo alcofílico, como un grupo metoxílico), los colorantes que resultan pueden ser convertidos (eventualmente antes de su transformación en colorantes fibrorreac-
- 20.
- 25.



tivos o después de ella) en sus compuestos complejos de metal pesado (por ejemplo, en los compuestos complejos de cobre, de cromo, de níquel o de cobalto).

Con tal fin se emplean como agentes dadores

5. de metal sales, por ejemplo, que contengan como catión los metales citados; por ejemplo, sulfatos de cromo, acetato de cobalto, sulfato de cobalto, sulfato de cobre o acetato de cobre. En muchos casos es ventajoso el empleo de compuestos metálicos complejos, por ejemplo en forma de complejos
10. de metal y amina, como los sulfatos cuproamínicos a base de sulfato de cobre y amoníaco, piridina o monoetanolamina, o en forma de compuestos que contengan, ligado en complejo en el anión, uno de dichos metales (por ejemplo, compuestos complejos crómicos de ácidos oxicarboxílicos orgánicos,
15. como el ácido salicílico, los compuestos complejos cobálticos o cúpricos de sales alcalinas de ácidos aminocarboxílicos u oxicarboxílicos alifáticos, como de la glicocola, el ácido láctico y sobre todo, del ácido tartárico, como el cuprotartrato sódico).
20. El tratamiento con los agentes dadores de metal puede efectuarse por métodos ya conocidos, por ejemplo, a la temperatura ambiente o a temperatura moderadamente alta, en el caso de que existan colorantes de partida fácilmente metalizables, o, cuando al mismo tiempo
25. que la metalización deba producirse una desalquilación,



- por calentamiento a temperaturas entre 50 y 120° en recipiente abierto (por ejemplo, con refrigeración por reflujo) o eventualmente en recipiente cerrado, bajo presión, en tanto que las condiciones de pH están determinadas por la naturaleza del procedimiento elegido para la metalización;
5. por ejemplo, cuprificación ácida con sulfato de cobre, cuprificación alcalina con sulfato cuprotetramínico. Si se desea, para la metalización pueden añadirse también disolventes, como alcohol, dimetilformamida, etcétera.
10. Los compuestos metálicos obtenibles pueden contener en ligadura compleja un átomo de metal por una o dos moléculas de colorante. Cuando se emplean como agentes dadores de metal compuestos de cobre o de níquel, se originan predominantemente, por ejemplo, compuestos que contienen un átomo de metal por una molécula de colorante;
15. mientras que cuando se emplean bromo y, sobre todo, cobalto, son fácilmente asequibles y muy valiosos los tipos 1 : 2.
- Los colorantes de este invento y sus compuestos de metal pesado que presentan una agrupación acilable, en particular una de la fórmula $\text{-NH-C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$ donde n es un número entero positivo por valor de 7 a lo sumo), o una agrupación convertible en un grupo acilable (por ejemplo, un grupo nitro o un grupo acilamínico) pueden, eventualmente después de convertir dicha agrupación en un grupo
20. acilable, ser transformados por condensación (acilación) en
- 25.

373401

= 18 =

373401



colorantes fibrorreactivos.

En calidad de agentes de acilación entran aquí en cuenta los anhídridos o haluros de un ácido cuyo radical acílico reaccione con los materiales de fibra con formación de un enlace químico.

- 5.
- A título de tales anhídridos o haluros de ácidos cuyo radical acílico es reactivo, cabe señalar, por ejemplo; los anhídridos y los haluros de ácido carboxílicos alifáticos alfa, beta-insaturados, como el anhídrido cloromaleico, el cloruro de ácido propiónico, el cloruro de ácido acrílico y, en particular, los haluros de ácidos carboxílicos alifáticos que contienen átomos de halógeno móviles, como el cloruro de cloroacetilo, el cloruro de ácido sulfocloroacético, el cloruro de ácido beta-bromo- o -cloro-propiónico, el cloruro de ácido alfa, beta-dicloro- o -dibromo-propiónico, los haluros de ácido fluorociclobutancarboxílico, como los cloruros de ácido tri- y tetra-fluorociclobutancarboxílico, el cloruro o el bromuro de ácido alfa-cloro- o alfa-bromo-acrílico y además los agentes de acilación heterocíclicos, como el cloruro de ácido 2-halobenzotiazol- u -oxazol-carboxílico o -sulfónico,
el cloruro de ácido 3,6-dicloropiridacin-5-carboxílico, la tetracloropiridacina,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- propiónico,
- el cloruro de ácido 4,5-dicloro-1-fenilpiridazon-carboxílico o -sulfónico,
- el cloruro de ácido 4,5-dicloropiridazon-propiónico,
5. el cloruro de ácido 1,4-dicloroftalacin-carboxílico o -sulfónico,
- el cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-carboxílico o -sulfónico,
10. el cloruro de ácido 2,4-dicloro-quinazolin-carboxílico o -sulfónico,
- la 2,4,6-tricloro- o 2,4,6-tribromo-pirimidina y sus derivados que llevan, por ejemplo en posición 5, un grupo ciano, nitro, metílico, etílico, carbanídico, sulfamídico, carbometoxílico, carboalcoxílico, acílico (por ejemplo, benzoílico, acético o propiónílico) o alquenílico (por ejemplo, alílico o clorovinílico) o un grupo alquílico substituido (por ejemplo, carboxi-metílico, cloro-metílico o bromo-metílico),
15. la 2,4,5,6-tetracloro- o 2,4,5,6-tetrabromo-pirimidina,
- la 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-4-carboetoxipirimidina,
- la 2,4,5-tricloropirimidina,
20. la 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,
- 25.

373401

= 20 =



- el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxílico,
el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico,
5. las amidas o el cloruro de ácido 2,6-dicloro o 2,6-dibromo-pirimidin-4- o -5-carboxílico o -sulfónico,
el ácido 2,4-dicloropirimidin-5- sulfónico,
la 2,4-dicloro-5-clorometil-6-metil-pirimidina,
10. la 2,4-dibromo-5-bromometil-6-metilpirimidina,
la 2,4-dicloro-5-clorometilpirimidina,
la 2,4-dibromo-5-bromometilpirimidina,
la 2,5,6-tricloro-4-metilpirimidina,
la 2,6-dicloro-4-triclorometilpirimidina
15. o, en particular,
la 2-metansulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina,
la 2,4-dimetansulfonil-5-cloro-6-metilpirimidina,
la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina o
la 2,4,6-tribromo-1,3,5-triacina y
20. las 4,6-dicloro-1,3,5-triacinas que están substituídas en la posición 2 por un radical arílico o alquílico (por ejemplo, un radical fenílico, metílico o etílico) o por el radical de un compuesto alifático o aromático, mercáptico y ligado por medio del átomo de azufre, o hidroxílico, ligado
25. por medio del átomo de oxígeno; o en particular



por un grupo $-NH_2-$ o por el radical de un compuesto amínico alifático, heteroalifático o aromático ligado por medio del átomo de nitrógeno.

Como compuestos de esta familia, cuyos radica-

5. les pueden ligarse en posición 2 al núcleo triacínico por reacción con trihalogenotriacinas, cabe señalar, por ejemplo, los siguientes:
- compuestos mercápticos o hidroxílicos alifáticos o aromáticos, como
10. tioalcoholes,
 ácido tioglicólico,
 tiourca,
 tiofenoles,
 alcohol metílico, butílico e isopropílico,
15. ácido glicólico,
 fenol,
 cloro- o nitro-fenoles
 ácidos fenol-carboxílicos y-sulfónicos,
 naftenos,
20. ácidos naftensulfónicos,
 etcétera;
- pero en particular el amoniaco y los compuestos que contienen grupos amínicos acilables, como
- hidroxilamina,
25. hidracina,

373401

= 22 =



- fenilhidracina,
ácidos fenilhidracinosulfónicos,
ácido carbamídico y sus derivados,
semi- y tiosemi-carbácidas y -carbazonas,
5. metilamina,
etilamina,
isopropilamina,
metoxietilamina,
metoxipropilamina,
10. dimetilamina,
dietilamina,
metilfenilamina,
etilfenilamina,
cloroetilamina,
15. etanolaminas,
propanolaminas,
bencilamina,
ciclohexilamina,
morfolina,
20. piperidina,
piperacina,
éster de ácido aminocarbónico,
éster etílico de ácido aminoacético,
ácido aminoetansulfónico,
25. ácido N-metilaminoetansulfónico;

373401

= 23 =



y sobre todo las aminas aromáticas, como

- anilina,
 - N-metilanilina,
 - toluidinas,
 - 5. xilidinas,
 - cloroanilinas,
 - p- o m-aminoacetanilida,
 - nitroanilinas,
 - aminofenoles,
 - 10. nitrotoluidinas,
 - fenilendiaminas,
 - toluilendiaminas,
 - anisidina,
 - fenetidina,
 - 15. difenilamina,
 - naftilamina,
 - aminonaftenos,
 - diaminonaftalinas
- y sobre todo las anilinas que contienen grupos ácidos,
- 20. como
 - ácido sulfanílico,
 - ácido metanílico,
 - ácido ortanílico,
 - ácido anilin-disulfónico,
 - 25. ácido aminobencilsulfónico,

373401

= 24 =



- anilina,
ácido omega-metansulfónico,
ácido aminodibenzoico,
los ácidos naftilamino-di- y -tri-sulfónicos,
5. los ácidos aminobenzoicos, como el ácido 1- o 2-oxi-5-aminobenzoico,
los ácidos aminonaften-mono-, -di- y tri-sulfónicos,
el ácido aminobenzoico-sulfónico,
10. etcétera,
- y también los compuestos coloreados o compuestos con carácter de colorantes (por ejemplo, el ácido 4-nitro-4'-aminoestilben-disulfónico) y los colorantes aminoazoicos o las aminoantraquinonas o ftalocianinas que contienen
15. todavía a lo menos un grupo amínico reactivo.
- La introducción, en los colorantes de este invento, de los radicales triacínicos substituídos en la posición 2 por el radical de un compuesto hidroxílico, mepcáptico o amídico o por amoníaco puede realizarse
20. también convenientemente haciendo reaccionar en primer lugar el colorante provisto de grupos acilables con una 2,4,6-trihalogen-1,3,5-triacina (en particular, el cloruro de triclanógeno) y reemplazando a continuación, en el radical o los radicales dihalogentriacínicos obtenidos, un átomo de halógeno por reacción con uno o más de
25. los compuestos que se han mencionado antes.



- Asimismo es posible, en los colorantes preparados tal como se ha indicado antes que presentan un radical beta-cloropropionílico, alfa,beta-dicloropropionílico o alfa,beta-dibromopropionílico, convertir éstos
5. ulteriormente en un radical acílico insaturado (por ejemplo, un radical acrílico, cloroacrílico o bromoacrílico) por desdoblamiento de haluro de hidrógeno, según el invento, valiéndose de agentes de reacción alcalina.

- Como se ha dicho antes, los nuevos colorantes provistos de grupos sulfónicos pueden según el invento convertirse también en colorantes fibrorreactivos introduciendo la agrupación fibrorreactiva por condensación de los colorantes preparados por copulación según Einhorn-Tcherniak con compuestos metilólicos de amidas de ácido
10. que contengan radicales acílicos fibrorreactivos (por ejemplo, con los derivados metilólicos de los ácidos alifáticos o cicloalifáticos, provistos de radicales acílicos fibrorreactivos, que se han mencionado antes).
- 15.

- Colorantes azoicos de la fórmula (1), insolubles en agua, carentes de grupos fibrorreactivos y en los cuales el radical diazoico D es un radical arílico o heterocíclico carente de grupos hidrosolubilizantes, se obtienen copulando de la manera ordinaria con aminas diazoadas, carentes de grupos hidrosolubilizantes, las respectivas piridonas N-sustituidas.
- 20.
- 25.

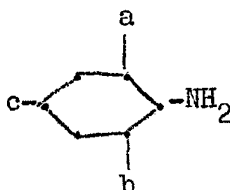
373401

= 26 =



- De las aminas diazobles a voluntad y ca-
rentes de grupos hidrosolubilizantes a las que puede re-
currirse para ello, cabe citar particularmente las aminas
que presentan un anillo pentagonal heterocíclico con 2 ó
3 heteroátomos (sobre todo un átomo de nitrógeno y uno o
5. 3 heteroátomos (sobre todo un átomo de nitrógeno y uno o
dos átomos de azufre, de oxígeno o de nitrógeno como he-
teroátomos) y los aminobencenos, como, por ejemplo, los
de la fórmula

10.



donde

15. a significa un átomo de hidrógeno o de halógeno
o un grupo alquílico o alcoxílico, nitroso,
cianógeno, carboalcoxílico o alquilsulfónico;
b significa un átomo de hidrógeno o de halógeno
o un grupo alquílico, cianógeno o trifluoro-
metílico; y
20. c' significa un grupo nitroso, cianógeno, carbo-
alcoxílico o alquilsulfónico,

A título de ejemplos cabe citar:

el 2-aminotiazol,

el 2-amino-5-nitrotiazol,

373401

= 27 =



- el 2-amino-5-metilsulfonil-tiazol,
- el 2-amino-5-cianotiazol,
- el 2-amino-4-metil-5-nitrotiazol,
- el 2-amino-4-metiltiazol,
- 5. el 2-amino-4-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol,
- la 3-aminopiridina,
- la 3-aminoquinolina,
- 10. el 3-aminopirazol,
- el 3-amino-1-fenilpirazol,
- el 3-aminoindazol,
- el 3-amino-1,2,4-triazol,
- el 5-(metil-, etil-, fenil- o bencil-)-1,2,4-triazol,
- 15. 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,
- 20. el 2-amino-6-cianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-tiocianobenzotiazol,
- el 2-amino-6-nitrobenzotiazol,
- el 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-(4- o 6-)-metilsulfonilbenzotiazol,
- 25. el 2-amino-1,3,4-tiadiazol,

373401 = 28 =



- el 2-amino-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-4-fenil- o -4-metil-1,3,5-tiadiazol,
- el 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-3-nitro-5-metilsulfoniltiofeno,
- 5. el 2-amino-3,5-bis-(metilsulfonil)-tiofeno,
- el 5-amino-3-metil-isotiazol,
- el 2-amino-4-ciano-pirazol,
- el 2-(4'-nitrofenil)-3-amino-4-cianopirazol,
- la 3- o 4-aminofthalimida,
- 10. el aminobenceno,
- el 1-amino-4-clorobenceno,
- el 1-amino-4-bromobenceno,
- el 1-amino-4-metilbenceno,
- el 1-amino-4-nitrobenceno,
- 15. el 1-amino-4-cianobenceno,
- el 1-amino-2,5-dicianobenceno,
- el 1-amino-4-metilsulfonilbenceno,
- el 1-amino-4-carboalcoxibenceno,
- el 1-amino-2,4-diclorobenceno,
- 20. el 1-amino-2,4-dibromobenceno,
- el 1-amino-2-metil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-trifluorometil-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno,
- el 1-amino-2-carbometoxi-4-clorobenceno,
- 25. el 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno,



- el 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno,
el 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2-bromo-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2-cloro-4-carboetoxibenceno,
5. el 1-amino-2-cloro-4-metilsulfonilbenceno,
el 1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-metilsulfonilbenceno,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-hidroxi-etilsulfonil)-
benceno,
10. el 1-amino-2,4-dinitro-6-(2'-cloro-etilsulfonil)-
benceno,
el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2-metilsulfonil-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-dinitrobenceno,
15. el 1-amino-2,4-dicianobenceno,
el 1-amino-2-ciano-4-metilsulfonilbenceno,
el 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno,
el 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno,
el 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno,
20. el éster ciclohexílico de ácido 1,4-aminobenzoico,
el 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno
y en particular
el 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno,
las amidas (como la N-metilamida, la N,N-dimetilamida
25. o la N,N-di-etilamida) de ácido 1-aminobenzen-2-,

373401

= 30 =



- 3- o -4-sulfónico,
la N,gamma-isopropiloxipropilamida de ácido 2-amino-
naftalin-6-sulfónico,
la N,gamma-isopropiloxipropilamida de ácido 1-amino-
5. bencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
la N-isopropilamida de ácido 1-aminobencen-2-, -3- o
-4-sulfónico,
la N,gamma-metoxipropilamida de ácido 1-aminobencen-
-2-, -3- o -4-sulfónico,
10. la N,N-bis-(beta-hidroxietyl)-amida de ácido 1-amino-
bencen-2-, -3- o -4-sulfónico,
la amida de ácido 1-amino-4-clorobencen-2-sulfónico
y los derivados N-sustituídos,
sulfamato de 2-, 3- o 4-aminofenilo,
15. sulfamato de 2-amino-4-, -5- o -6-metilfenilo,
sulfamato de 2-amino-5-metoxi-fenilo,
sulfamato de 3-amino-5-clorofenilo,
sulfamato de 3-amino-2,6-diclorofenilo,
sulfamato de 4-amino-2- o -3-metoxifenilo,
20. sulfamato de N,N-dimetil-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-2-aminofenilo,
sulfamato de N,N-dimetil-2-amino-4-clorofenilo,
sulfamato de N,N-propil-3-aminofenilo,
sulfamato de N,N-di-n-butyl-3-aminofenilo,
25. N-sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-morfolina,



- sulfonato de O-(3-aminofenil)-N-piperidina,
sulfamato de N-ciclohexil-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de N-(N-metil-anilin)-O-(3-aminofenilo),
sulfamato de N,N-di-*etil*-3-amino-6-fetilfenilo,
5. sulfonato de N-etilenimin-O-(4-aminofenilo),
sulfamato de N,N-di-*metil*-4-aminofenilo,
sulfonato de O-(n-propil)-O-(3-aminofenilo),
sulfonato de O,beta-dicloroetilo-O-(2-aminofenilo)
sulfonato de O-bencil-O-(3-aminofenilo) y
10. sulfonato de O-etil-O-(4-amino-2,6-dimetil-fenilo).

- 4-aminoazobencenos que resultan utilizables
en calidad de componentes diazoicos, son por ejemplo:
el 4-aminoazobenceno,
el 3,2'-di-*metil*-4-aminobenceno,
el 2-metil-5-metoxi-4-aminoazobenceno,
15. el 4-amino-2-nitroazobenceno,
el 2,5-di-*metoxi*-4-aminoazobenceno,
el 4'-*metoxi*-4-aminoazobenceno,
el 2-metil-4'-*metoxi*-4-aminoazobenceno,
el 3,6,4'-tri-*metoxi*-4-aminoazobenceno,
20. el 4'-*cloro*-4-aminoazobenceno,
el 2'- o 3'-*cloro*-4-aminoazobenceno,
el 3-nitro-4-amino-2',4'-di-*cloro*azobenceno
la amida de ácido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico
u otras aminas que se mencionan en los ejemplos de
25. realización.

373401

= 32 =



En lugar de los componentes diazoicos que se han mencionado antes, exentos de grupos ionógenos hidrosolubilizantes, pueden emplearse también los que contienen grupos fibrorreactivos, como, por ejemplo:

5. - radicales s-triacinílicos que lleven en el anillo triacínico uno o dos átomos de cloro o de bromo,
- radicales pirimidílicos que lleven en el anillo pirimidínico uno o dos átomos de cloro o uno o dos grupos de arilsulfonilo o alcansulfonilo,
10. - grupos mono- o bis-(gamma-halogen-beta-hidroxi-propil)-amínicos,
- radicales beta-halogenetilsulfamínicos,
- grupos beta-halogenetoxílicos,
- grupos beta-halogenetilmercápticos,
15. - grupos 2-cloro-benzotiazolil-6-azoicos,
- grupos 2-clorobenzotiazolil-6-amínicos,
- radicales gamma-halogen-beta-hidroxi-propilsulfamílicos,
- grupos cloroacetilamínicos,
20. - grupos alfa,beta-dibromopropionílicos,
- grupos vinilsulfonílicos y
- grupos 2,3-epoxipropílicos.

Compuestos diazoicos fibrorreactivos apropiados son, por ejemplo:

25. la N,beta-cloroetil-3-cloro-4-amino-bencensulfamida (clorhidrato),

373401

= 33 =



- la N, beta-cloroetil-4-aminobencen-sulfamida (clorhidrato),
- la 3-bromo-4-amino-omega-cloroacetofenona,
- la N, gamma-cloro-beta-hidroxi propil-4-aminobencen-sulfamida,
5. la N, beta-cloroetil-1-amino-4-naftilsulfonamida,
- la N, beta-cloroetil-1-amino-3,5-dicloro-bencensulfamida y
- la 4-(gamma-cloro-beta-hidroxi-propoxi)-anilina.
10. Si sobre representantes del grupo de los colorantes de dispersión carentes de grupos de ácido sulfónico y desprovistos de grupos carboxílicos no situados en posición vecina al grupo azoico, que pertenezcan a la fórmula general (1) en que A tiene el mismo significado
15. expuesto antes y D significa un radical aromático de la serie bencénica desprovisto de grupos hidrosolubilizantes que lleva en posición orto respecto al grupo azoico un grupo carboxílico o preferentemente hidroxílico o bien un sustituyente que con la metalización pueda convertirse en un grupo tal, se hacen actuar agentes dadores de cromo o de cobalto procediendo de modo que se originen colorantes metalizados que contengan por molécula de colorante azoico no más de un átomo, pero a lo menos medio átomo de cromo o de cobalto en enlace completo, se obtienen asimismo colorantes valiosos.
- 20.
- 25.

373401

= 34 =



- Los colorantes azoicos correspondientes a la fórmula expuesta antes que sirven de materias de partida en el procedimiento aquí expuesto pueden obtenerse copulando compuestos o-oxi- y respectivamente o-alcoxi- u o-carboxi-diazoicos de la serie bencénica, carentes de grupos de ácido sulfónico y desprovistos de grupos carboxílicos no situados en posición vecina al grupo diazoico, con las respectivas piridonas N-substituidas . Para ello se emplean de conveniencia, en concepto de compuestos
5. diazoicos, compuestos diazoicos de o-carboxi- u o-oxi- y respectivamente o-alcoxi-aminas de la serie bencénica cuyos núcleos bencénicos contengan, además del grupo carboxílico, del grupo hidroxílico o alcoxílico y del grupo amínico, otros substituyentes todavía, como átomos de halógeno (por ejemplo, cloro), grupos alquílicos (por ejemplo, metilo), grupos alcoxílicos (por ejemplo, metoxilo), grupos nitro, grupos -CO-alquílicos (por ejemplo, -CO-CH₃), grupos acilamínicos (por ejemplo, acetilamino), grupos sulfónicos (por ejemplo, -SO₂-CH₃), grupos arilazoicos y
10. eventualmente también grupos sulfonamídicos, de preferencia un grupo sulfonamídico substituido (por ejemplo, -SO₂ NH-CH₃ o -SO₂ NH-C₆H₅).
15. En calidad de compuestos diazoicos de esta índole entran en cuenta, por ejemplo, los que son asequi-
20. bles por diazoación a partir de las aminas siguientes:

- 25.



- 2-amino-1-oxibenceno,
4-fenilazo-2-amino-1-oxibenceno,
4-metil-2-amino-1-oxibenceno,
4-metoxi-2-amino-1-oxibenceno,
5. 4-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
4-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
5-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
4-metoxi-5-cloro-2-aminofenol,
6-acetilamino-4-cloro- o -4-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
10. 5-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
6-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
6-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenceno,
3-amino-4-oxi-acetofenona,
6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
15. 5-nitro-3-amino-4-oxi-acetofenona,
amida de ácido 2-amino-1-oxibencen-4-carboxílico,
4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno,
4,6-dicloro-2-amino-1-oxibenceno,
3,4,6-tricloro-2-amino-1-oxibenceno,
20. 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
amida del ácido 6-nitro- o 6-cloro-2-amino-1-oxiben-
cen-4-sulfónico,
amida del ácido 4-nitro- o 4-cloro-2-amino-1-oxiben-
cen-5- o -6-sulfónico,
25. amida del ácido 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-sulfónico
y las respectivas N-metil-, N-etil-, N-beta-oxietil-,

373401

= 36 =



N-gamma-metoxi- o -etoxi-propil-, N-dimetil- y N-fenil-amidas del ácido 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-sulfónico, lo mismo que las respectivas morfolidas y piperididas,

5. además de

la N,3'-sulfamidofenilamida de ácido 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-sulfónico

y respectivamente

la 3'sulfamido-3-amino-4-hidroxi-difenilsulfona

10. u otras aminas que se mencionan en los ejemplos de realización.

En calidad de o-carboxiaminobencenos cabe señalar el ácido 4- y 5-cloro-2-aminobenzoico, el ácido 4- y 5-nitro-2-aminobenzoico y las amidas de ácido antránlico-ácido sulfónico, como la amida de ácido 2-aminobenzen-1-carboxílico-ácido 4- o 5-sulfónico.

15.

La copulación con los compuestos o-carboxi- u o-oxi y respectivamente o-alcoxi-diazoicos de las pironas N-substituidas puede realizarse por métodos usuales, ya de sí conocidos; preferentemente en medio débilmente ácido o en medio alcalino, por ejemplo de la alcalinidad del carbonato alcalino hasta la del hidróxido alcalino.

20.

Terminada la reacción de copulación, para la metalización de los colorantes éstos se pueden separar fácilmente de la mezcla de copulación por filtración, pues-

25.

373401

= 37 =



- to que resultan muy poco solubles en agua. De conveniencia se los emplea en la forma de la torta de filtro, sin secado intermedio. En muchos casos es también posible efectuar el tratamiento con los agentes dadores de cromo o de cobalto directamente en la mezcla de copulación, sin segregación intermedia.
- 5.

- Los colorantes monoazoicos obtenibles según las indicaciones anteriores y que sirven de materias de partida en la formación del complejo son nuevos. En general, aún en forma de compuestos alcalinos, no son muy fácilmente solubles en el agua.
- 10.

- El tratamiento con los agentes dadores de cromo o de cobalto se efectúa según el procedimiento aquí expuesto originando, eventualmente con desdoblamiento del radical alquílico del grupo alcoxílico que en ocasiones se halla en posición orto respecto al grupo azoico, un colorante cromado o cobaltado que contiene por molécula de colorante monoazoico no más de un átomo, pero a lo menos medio átomo, de cromo o de cobalto en enlace complejo.
- 15.
- 20.

- En consecuencia, la metalización se realiza convenientemente con agentes dadores de cromo o de cobalto tales y por tales métodos que, de acuerdo con la experiencia, dan compuestos complejos de dicha composición.
- 25.
- Por lo general, se recomienda emplear por una molécula de

373401



- un colorante monoazoico menos de un átomo de cromo o de cobalto y/o efectuar la metalización en medio débilmente ácido hasta alcalino, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos, Por lo tanto, tienen también aptitud particularmente buena para la realización del procedimiento los compuestos metálicos que son estables en campo alcalino, como, por ejemplo, los compuestos complejos de cromo o de cobalto de los ácidos dicarboxílicos u oxycarboxílicos alifáticos (como los del ácido oxálico, del ácido láctico, del ácido glicólico, del ácido cítrico y, en especial, del ácido tartárico) o los compuestos complejos de cromo de los ácidos oxycarboxílicos aromáticos (como los del ácido salicíco). En calidad de agentes dadores de cobalto pueden emplearse asimismo en el procedimiento aquí expuesto, y por cierto con ventaja, compuestos simples del cobalto bivalente, como sulfato o acetato de cobalto o hidróxido (eventualmente recién precipitado) de cobalto.
- La conversión de los colorantes en los compuestos metálicos complejos se efectúa con ventaja en caliente, abiertamente o bajo presión, eventualmente en presencia de aditivos apropiados, por ejemplo en presencia de ácidos orgánicos, de bases, disolventes orgánicos u otros agentes que favorezcan la formación del complejo y/o el desdoblamiento del grupo alcoxílico que even-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



tualmente se halla en posición orto respecto al grupo azoico.

- En lugar de partir de los colorantes o,o'-dioximonoazoicos definidos al principio, pueden emplearse también como materias de partida los respectivos colorantes o-alcoxi-o'-oximonoazoicos; se desdobra así durante la metalización el grupo alquílico del radical o-alcoxílico y se obtienen los mismos complejos metálicos que partiendo de los colorantes dioxílicos.
- 5.

- Una modalidad particular de realización del procedimiento de este invento se caracteriza por partirse de mezclas de diversos colorantes monoazoicos metalizables, que corresponden a la definición general expuesta al principio o de los que uno a lo menos corresponde a dicha definición. El tratamiento con los agentes dadores de cromo o de cobalto se realiza en tal caso también de manera que se originen colorantes cromados o cobaltados que contengan por molécula de colorante monoazoico no más de un átomo de cromo o de cobalto en enlace complejo.
- 10.
- 15.

- Los colorantes obtenibles por el procedimiento aquí expuesto, y en particular los cromados, pueden en ocasiones prepararse también haciendo reaccionar compuestos cromados de colorantes monoazoicos o disazoicos que contienen por molécula de colorante un átomo de cromo ligado en complejo (complejos 1:1) con colorantes azoicos
- 20.
- 25.

373401 = 40 =



sin cromo, para lo cual se emplean colorantes azoicos descromados y cromados (complejos 1:1) que carezcan de grupos de ácido sulfónico y estén desprovistos de grupos carboxílicos no situados en posición vecina al grupo azoico y de los que uno a lo menos (pero de preferencia todos) corresponda a la fórmula general (1).

Los productos obtenibles por el procedimiento aquí expuesto son nuevos, Constituyen compuestos metálicos complejos en los que la relación del número de átomos de cromo o de cobalto ligados en complejo al número de las moléculas de colorante azoico existentes en el complejo no es mayor de 1 : 1 y de preferencia oscila alrededor de 1 : 2 y en los que los colorantes azoicos ligados en complejo al átomo de cromo o de cobalto carecen de grupos de ácido sulfónico y están desprovistos de grupos carboxílicos no situados en posición vecina al grupo azoico y uno a lo menos de ellos (pero de preferencia todos) corresponde a la fórmula general (1) en que D significa un radical aromático de la serie bencénica que contiene, en posición orto respecto al grupo azoico, un grupo carboxílico o, de preferencia, un grupo hidroxílico.

Son valiosos los compuestos de cobalto y de cromo de esta índole que contienen dos colorantes o,o'-dioximonoazoicos correspondientes a la fórmula general (1) dotados ambos de la misma composición, así como sus



sales con aminas orgánicas que tengan o no carácter de colorante, en particular las sales rodámnicas de tales compuestos complejos metálicos 1 : 2.

- Cuando los colorantes de este invento de la fórmula (1) contienen átomos de nitrógeno cuaternizables, ligados en forma externa, y carecen de grupos ácidos que pueda conducir, por ejemplo, a una formación indeseada de betaína, se los puede convertir, con agentes de alquilación, en colorantes cuaternizados. Para ello, el átomo de nitrógeno cuaternizable puede hallarse en el componente diazoico o en el componente de copulación. En el primer caso, D significa el radical de un componente diazoico, eventualmente provisto de grupos azoicos (en particular, el radical de un componente diazoico aromático de la serie bencénica o naftalínica), o un componente diazoico heterocíclico, a lo sumo bicíclico, que contenga un grupo, eventualmente cuaternizado, de anino, de hidracino o de hidroxilamino etarificado, ligado por medio de un puente de carbono de peso molecular bajo, eventualmente interrumpido por heteroátomos o que forma parte de un anillo.
5.
10.
15.
20.

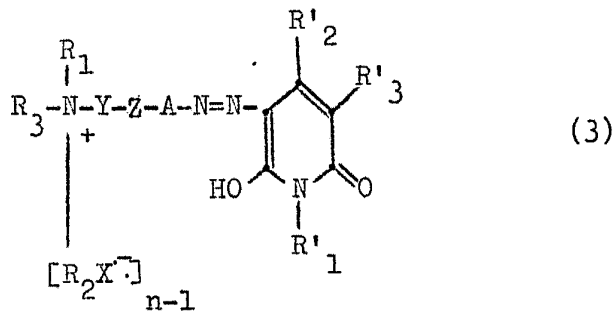
Especialmente interesantes son los colorantes de la fórmula

373401

= 42 =

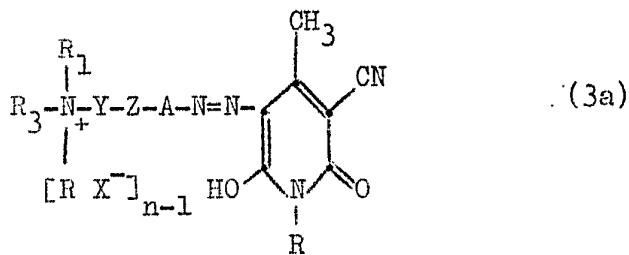


5.



y en particular los de la fórmula

10.



15.

donde

A significa un radical benecónico;

R o R'1, R'2 y R'3 tienen el mismo significado que en la fórmula (2);

Z significa un enlace directo o un mimburo

20.

puente, como, por ejemplo, -O-, -NR'-, -CO-, -NR'CO- o -NR'SO2- (donde R' representa hidrógeno o un radical alquílico de peso mole-

373401



cular bajo);

- Y significa un puente de carbono que contiene a lo sumo 6 átomos de carbono y que eventualmente está interrumpido por heteroátomos o forma parte de un anillo formado por Y, N y R_1 y/o R_3 ;
- 5. R_1 y R_2 significan hidrógeno o un radical alquílico, aralquílico o cicloalquílico;
- R_3 significa hidrógeno, un radical alquílico, aralquílico, cicloalquílico o alcoílico o un grupo amínico;
- 10. N con R_1 y/o R_2 y/o R_3 o bien N con Y y R_1 y/o R_3 puede formar parte de un anillo heterocíclico;
- 15. X significa un anión; y \underline{n} significa 1 ó 2.

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 presentan un átomo reactivo o un grupo reactivo, de preferencia ligado por medio de un puente de carbono, como el puente Y (por ejemplo, un átomo de

- 20.
- 25.

373401



halógeno, un grupo de sulfato o un grupo aril- o alquil-sulfoniloxílico), con una amina, una hidracina o una hidroxilamina eterificada.

5. La preparación por copulación se caracteriza por copularse aminas diazoadas de la fórmula $D-NH_2$ con piridinonas N-substituidas respectivas.

10. En la preparación por cuaternización se tratan colorantes de las fórmulas (1) a (3), que contienen un grupo no cuaternizado de amino, de hidracino o de hidroxilamino eterificado, con agentes cuaternizantes; es decir, por ejemplo, se hacen reaccionar colorantes de la fórmula (3a), en los que n es igual a 1 mientras que A, Y, Z, R_1 y R_3 tienen el significado ya expuesto, con compuestos de la fórmula $R_2 X$ en los que X tiene el significado ya expuesto y R_2 representa un radical alquílico, aralquílico o cicloalquílico.
- 15.

20. Los colorantes azoicos utilizados para la preparación por amidación o condensación se obtienen convenientemente copulando aminas diazoadas (preferentemente de la serie aromática o heterocíclica) con piridonas N-substituidas (por ejemplo, 3-ciano-4-metil-6-hidroxi-2-piridonas). Más adelante, al explicar la preparación por copulación, se hace una reseña de posibles componentes diazoicos, aunque para ello, en lugar del grupo de amino, de hidracino o de hidroxilamino eterificado, de preferencia ligado terminalmente a un puente alquilé-
- 25.



nico, debe hallarse un átomo dissociable o un grupo dissociable (por ejemplo, un átomo de cloro o un grupo de sulfato). Los colorantes preparados por copulación a partir de estos componentes se hacen reaccionar según

5. el invento con aminas, con hidracinas o con hidroxilaminas eterificadas. Como compuestos de esta índole cabe señalar, a título de ejemplo, los siguientes:

Aminas:

primarias y secundarias, como

10. amoniaco,
metilamina,
etilamina,
isopropilamina,
metoxietilamina,
15. metoxipropilamina,
dimetilamina,
dietilamina,
metilfenilamina,
etilfenilamina,
20. cloroetilamina,
etanolamina,
dietanolamina,
propanolamina,
bencil- o ciclohexil-amina,
25. N-metilciclohexilamina,

373401

= 46 =



- morfolina,
pirrolidina,
piperidina y
piperacinas;
5. y terciarias, como
trimetilamina,
triethylamina,
trietanolamina,
dimetilbencilamina,
10. dietilmetilamina,
piridina,
picolina,
lutidina,
N,N-dimetilciclohexilamina,
15. N-metil-piperidina,
N-metil-piperacina,
N-metilmorfolina,
quinolina,
pirimidina o
20. 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano.

Hidracinas:

- N-metilhidracina,
N,N-dimetilhidracina,
N,N'-diethylhidracina,
25. N,N,N'-trimetilhidracina,

373401 = 48 =



Los compuestos en los que el puente de carbono presente en el radical del componente diazoico lleva un heteroátomo pueden prepararse también efectuando la condensación junto al punto del heteroátomo,

5. por reacción con una amina, una hidracina o una hidroxilamina que presenta un átomo reactivo o un grupo reactivo o un grupo reactivo ligados por medio de un puente alquilénico; por ejemplo, con N,N- dietil-N,beta-cloroetilamina o cloruro de N,N,N-trietil-N,beta-cloroetilamonio,

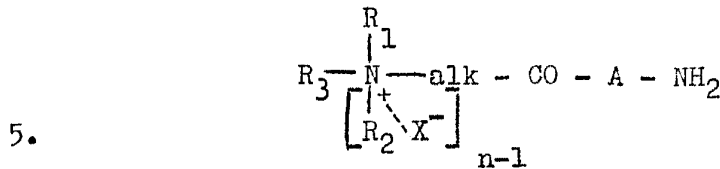
10. La reacción del colorante que contiene, por ejemplo, un grupo de halógeno o de sulfato-alquilo con la amina, la hidracina o la hidroxilamina eterificada se efectúa en un disolvente neutro (por ejemplo, en clorobenceno, en alcohol, en mezclas acuosas de alcoholes o en dimetilformamida) o también sin disolvente, de conveniencia a temperatura elevada, en un exceso de la hidroxilamina y, eventualmente, con adición de catalizadores (por ejemplo, yoduro sódico).

20. Para la preparación según este invento por copulación, se copula una amina, diazoada, con piridonas N-sustituidas, y en este caso el componente diazoico contiene ya el radical de amina, de hidracina. o de hidroxilamina eterificada.

25. A título de compuestos diazoicos cabe mencionar sobre todo los aromáticos, por ejemplo los de la



serie naftalínica y en particular los de la serie bencénica. Estos corresponden, por ejemplo, a la fórmula



en la que

- X, \underline{n} , R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado que se ha expuesto en la explicación de la fórmula (3);
10. alk significa un puente alquilónico; y
- A denota un núcleo bencénico, que eventualmente puede llevar substituyentes, como, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos nitro o grupos alquílicos o alcoxílicos inferiores.
15. A título de derivados no cuaternizados cabe mencionar, por ejemplo:
- la 4-amino-alfa-aminoacetofenona,
- la 4-amino-3-metil-, -metoxi- o -cloro-alfa-aminoacetofenona,
20. la 4-amino-2,5-dimetil-beta-aminopropiofenona,
- y asimismo los respectivos compuestos mono- o di-alquilados o aralquilados en el radical aminoacético, como, por ejemplo:

373401



- la 4-amino-alfa-N-metilaminoacetofenona,
la 4-amino-alfa-N-bencilaminoacetofenona,
la 4-amino-alfa-N-ciclohecilaminoacetofenona o
la 4-amino-3-metil-beta-N,N-dietilaminopropiofenona;
5. así como, por ejemplo:
la 4-amino-alfa-N-metoxiaminoacetofenona,
la 4-amino-3-cloro-alfa-N-etil-N-metoxiaminoacetofenona,
la 4-amino-2-cloro-alfa-hidracinoacetofenona,
10. la 4-amino-2-cloro-alfa-N-metilhidracinoacetofenona
o
la 3-amino-beta-N-etilhidracinopropiofenona.
- Como ejemplos de derivados cuaternizados,
cabe señalar los compuestos siguientes:
15. la 4-amino-alfa-(N-cloro-N,N,N-trimetil- o -N,N-dimetil-N-metoxiamino)-acetofenona,
la 4-amino-alfa-(N-cloro-N,N,N-trietil- o -N,N-dietil-N-metoxiamino)-acetofenona,
la 4-amino-alfa-(N-cloro-N-metil- o -N-metoxi-piperi-
20. dino)-acetofenona,
la 4-amino-3-metil-alfa-(N-cloro-N,N,N-trietil- o -N,N-dietil-N-metoxiamino)-acetofenona,
la 4-amino-3-metoxi-alfa-(N-cloro-N,N,N-trietanol- o -N,N-dietanol-N-metoxiamino)-acetofenona,
25. la 4-amino-3-cloro-alfa-(N-cloro-N,N-dimetilhidracino)-acetofenona,



- la 4-amino-3-bromo-alfa-(N-cloro-N,N-dietilhidracino)-acetofenona,
- la 4-amino-2-cloro-alfa-(N-cloro-N,N,N'-trimetilhidracino)-acetofenona,
5. la 4-amino-2,5-dimetil-alfa-(N-cloro-N-aminopiperidino)-acetofenona,
- la 4-amino-beta-(N-cloro-N-metoxi-piperidino)-propiofenona,
- la 3-amino-alfa-(N-cloro-N,N-dimetil-N-metoxiamino)-acetofenona y
10. la 4-amino-alfa-(N-bromo-N-etil-N-bencil-N-metoxiamino)-acetofenona.

Otros derivados cuaternizados se citan en los Ejemplos.

15. Estos componentes diazoicos pueden obtenerse por métodos conocidos; por ejemplo, mediante reacción de acetilaminobenceno con cloruro de cloroacetilo o de cloropropionilo, reacción con una amina, una hidracina o una hidroxilamina eterificada de los cloroacetilaminobencenos así obtenidos y desdoblamiento del grupo acético. En
20. la reacción con aminas terciarias o hidracinas o respectivamente con compuestos hidroxilamínicos eterificados N,N-disustituidos se originan así radicales cuaternizados.

- Entran además en cuenta como componentes
25. diazoicos que presentan un grupo amínico, un grupo hidracínico o un grupo hidroxilamínico eterificado los de la

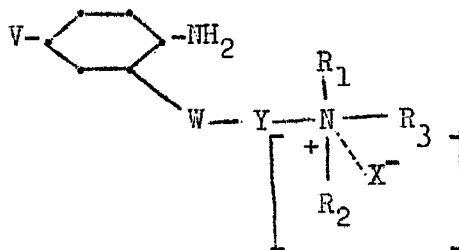
373401

= 52 =



fórmula general

5.



en la que

10. V significa un grupo nitro, un grupo alquilsulfónico o un grupo sulfonamídico (eventualmente, sustituido),

W significa un radical bivalente (por ejemplo, un puente de -O- o -S- o un enlace directo);

y

15. R_1 , R_2 , R_3 , X, Y y n tienen el significado que se ha expuesto en la explicación de la fórmula (3);

y en la que el radical bencénico puede contener eventualmente otros sustituyentes más.

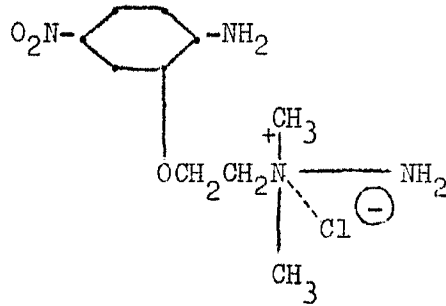
20. En calidad de componentes diazoicos de esta índole cabe mencionar, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas

373401

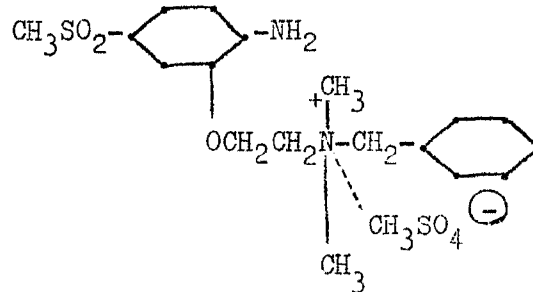
= 53 =



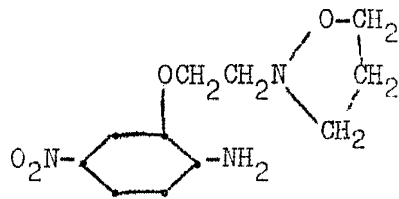
5.



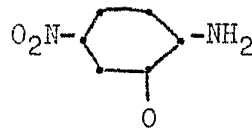
10.



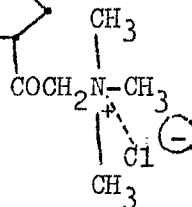
15.



20.



25.

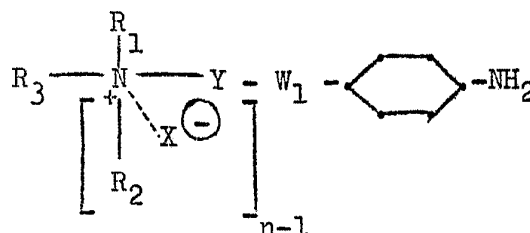


373401



Como componentes diazoicos que contienen un grupo amínico, un grupo hidracínico o un grupo hidroxilamínico esterificado entran también en cuenta los de la fórmula general

5.



10. en los que

W_1 significa un enlace directo o un radical orgánico bivalente (por ejemplo, un puente de $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{NR}_4-$, $-\text{CONR}_4-$ o $-\text{COO}-$);

R_1 , R_2 , R_3 , X , Y y n tienen el significado que se ha expuesto en la explicación de la fórmula (3); y

15.

R_4 significa hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo.

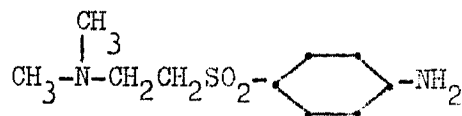
A título de componentes diazoicos de esta

20. índole cabe mencionar, por ejemplo:

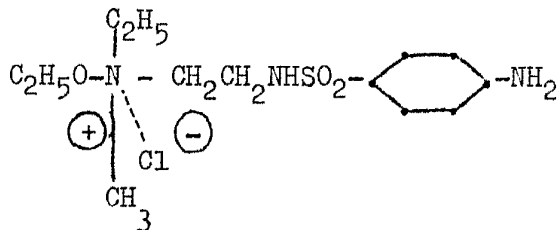
la p-aminobencildimetilamina,

la p-aminobencil-N-metilhidracina

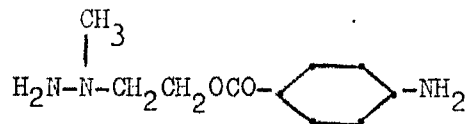
y además los compuestos de las fórmulas



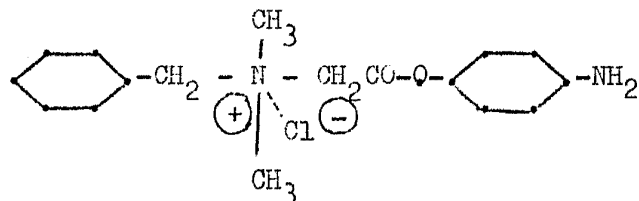
5.



10.

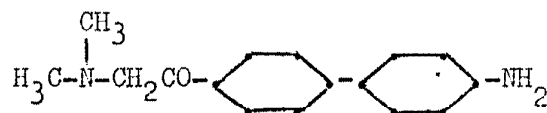


15.



6

20.

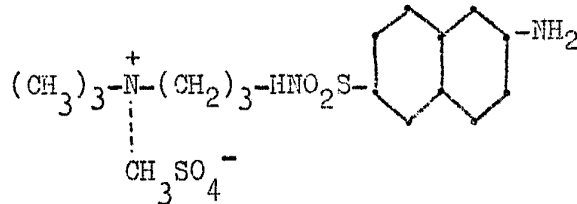


25.

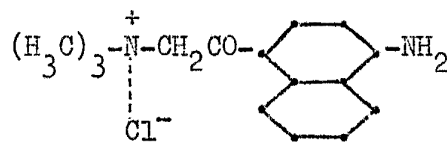
Asimismo merecen mención como componentes diazoicos aromáticos los de las fórmulas siguientes, por ejemplo:

373401

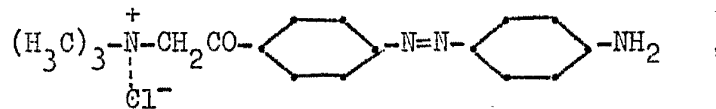
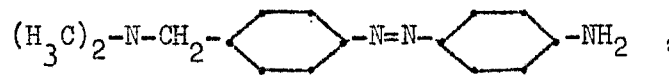
= 56 =



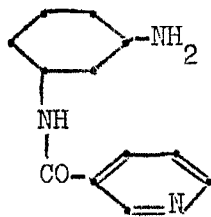
5.



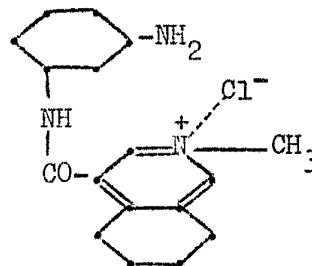
10.



15.



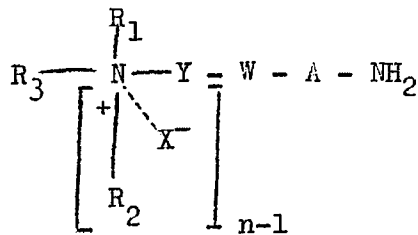
6



20.

En calidad de componentes diazoicos heterocíclicos entran sobre todo en cuenta los de la fórmula general

373401



5.

en la que

R_1 , R_2 , R_3 , X , Y , W y n tienen el significado que ya se ha expuesto,

mientras que

10.

A significa un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros y con 1 a 3 heteroátomos (de los que uno, a lo menos, es un átomo de nitrógeno), que eventualmente presenta un anillo aromático yuxtapuesto.

15.

Componentes diazoicos heterocíclicos de esta índole son, por ejemplo:

la 2-aminobenzotiazol-6-(N-cloro-N,N,N-trimetilamino-propil)-sulfonamida,

20.

el éster dimetilaminoetílico de ácido 2-aminobenzotiazol-6-carboxílico,

la N-bromo-N,N,N-trietilaminoetilamida de ácido 2-aminobenzotiazol-6-carboxílico,

373401



- el 2-amino-6-dietilaminoetiltiobenzotiazol,
- el 2-amino-6-dietilaminoetoxibenzotiazol,
- el 2-amino-6-N-metosulfato-N,N,N-trimetilaminometil-benzotiazol,
- 5. el 2-amino-5-morfolinometiltiazol,
- el 2-amino-5-piperidinometiltiazol,
- el 2-amino-4-(4'-dimetilaminometil)-feniltiazol,
- el 5-amino-3-(4'-N-cloro-N,N,N-trimetilaminometil)-fenil-1,2,4-tiadiazol,
- 10. el 2-amino-5-(N-bromo-N,N,N-trimetilamino)-metil-1,3,4-tiadiazol,
- el 2-amino-5-(4'-N-cloro-N,N,N-trimetilaminometil)-fenil-1,3,4-tiadiazol,
- la 3-aminopiridina,
- 15. el 3-amino-1-(4'-dimetilaminometil)-fenilpirazol,
- el 3-amino-6-(dimetilamino)-metilindazol y
- el 3-amino-1,2,4-triazol.

20. En lugar de un componente diazoico homogéneo, puede emplearse también una mezcla de dos o más de los componentes diazoicos de este invento.

25. 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



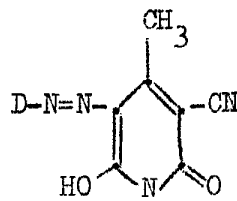
concentrado.

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

- Aquellos de los nuevos colorantes que contienen un grupo cuaternizado de amino, de hidracino o de hidroxilamino eterificado pueden obtenerse también, según
10. una tercera variante de preparación, cuaternizando por tratamiento con agentes alquilantes los respectivos colorantes que contienen un grupo no cuaternizado de amino, de hidracino o de hidroxilamino eterificado.

15. Esto se aplica también, por ejemplo, a los colorantes de la fórmula D-N=N-A en los que el componente piridónico A del sustituyente que se halla junto al nitrógeno contiene otro átomo más de nitrógeno cuaternizable; como, por ejemplo, los colorantes de la fórmula

20.



25.

alquilenos-N(H, alquilo y/o aralquilo)₂

373401



= 60 =

donde los radicales diazoicos D se derivan de las aminas cuaternizables mencionadas antes, pero preferentemente de los aminobencenos mencionados antes que carecen de grupos hidrosobulizantes.

5. En calidad de agentes alquilantes o cuaternizantes de tal índole pueden emplearse, por ejemplo:
- ésteres de ácidos minerales fuertes o de ácidos sulfónicos orgánicos; por ejemplo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo;
10. - haluros de alquilo; por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro de metilo;
- haluros de aralquilo; por ejemplo, cloruro de bencilo;
 - ésteres de ácidos alcan-sulfónicos de peso molecular bajo; como, por ejemplo, éster metílico de ácido metan-, etan-, o butan-sulfónico; y
15. - ésteres de ácidos bencensulfónicos, que pueden presentar substituyentes adicionales; por ejemplo, éster metílico, etílico, propílico o butílico de
20. ácido bencensulfónico, de ácido 2- o 4-metilbencensulfónico, de ácido 4-clorobencensulfónico o de ácido 3- ó 4-nitrobencensulfónico,
- La alquilación se efectúa de conveniencia por calentamiento en un disolvente orgánico indiferente;
25. por ejemplo, en hidrocarburos, como el benceno, el tolu-



- no 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 nitrobenzono o la nitronaftalina.
5. 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
10. exceso de agentes 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
15. 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.
20. En caso de que se necesite la purificación de las sales de colorante, ésta se efectúa convenientemente por disolución en agua, y en tal caso puede filtrarse para separar en forma de residuo insoluble el colorante de partida que no haya reaccionado. De la solución
25. acuosa, el colorante puede volverse a precipitar por adi-

373401

= 62 =



ción de sales solubles en agua (por ejemplo, cloruro sódico).

- Los colorantes provistos de grupos ácidos (en particular, grupos sulfónicos) que se logran por el procedimiento aquí indicado y sus modificaciones y variantes tienen gran intensidad cromática y sirven para teñir y estampar los más diversos materiales, como seda, lana, fibras de superpoliamida, material polihidroxilado de estructura fibrosa y, más precisamente, tanto las fibras sintéticas (por ejemplo, de celulosa regenerada o de viscosa) como los materiales naturales (por ejemplo, lino o, sobre todo, algodón). Muchos de estos colorantes tienen, ya en baño debilmente ácido hasta ácido, gran afinidad para dichos materiales nitrogenados, y en particular para las fibras de celulosa, y por lo tanto buen poder de prensión a ellos. Las tinturas que así se obtienen, y en especial las tinturas sobre lana, se distinguen por buena solidez al lavado y al batanado.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los nuevos colorantes fibrorreactivos provistos de grupos sulfónicos son aptos también para teñir celulosa por fulardeo según el procedimiento tintórico llamado "Pad", según el cual se impregna el género con soluciones de colorante acuosas, y eventualmente también salinas, y se fijan por un tratamiento alcalino (de preferencia, en caliente) los colorantes al género
- 20.
- 25.



que se ha de teñir. Este procedimiento da tinturas que se distinguen normalmente por buena solidez a la luz y, sobre todo, extraordinarias propiedades de solidez a la

5. humedad. Sin embargo, estos colorantes se prestan particularmente para la tinción directa por el procedimiento de extracción en baño largo, con lo cual se obtienen matices amarillos brillantes.

10. Por el procedimiento de estampación, con los colorantes fibrorreactivos se obtienen sobre las fibras de celulosa estampados igualmente valiosos y sólidos si los colorantes se fijan por tratamiento térmico en presencia de álcali al género estampado.

15. Después de la tinción o la estampación con los colorantes reactivos se recomienda eliminar del modo más completo posible el colorante no fijado. Con tal fin, se aclaran a fondo las tinturas y los estampados con agua caliente y agua fría y se los somete a una operación de enjabonamiento en presencia de dispersantes y/o humectantes no ionógenos.

20. Para teñir, los colorantes de dispersión que aquí se han descrito, carentes de átomos de metal ligados en complejo o de grupos sulfónicos, se emplean de conveniencia en forma finamente dividida, con adición de agentes dispersantes (como lejía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos) o de una combinación de
- 25.

373401

= 64 =



- diversos agentes humectantes y dispersantes. Por lo general, antes de la tinción es conveniente convertir los colorantes que se empleen en un preparado tintóreo que contenga un dispersante y el colorante finamente dividido, en forma
5. tal que, al diluir con agua el preparado tintóreo, se origine una dispersión fina. Tales preparados de colorante pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, mediante molienda del colorante en forma seca o húmeda y con adición o sin adición de dispersantes durante la molienda.
 10. Para lograr tinturas más intensas sobre las fibras de tereftalato de polietileno con los colorantes de dispersión, resulta conveniente agregar al baño tintóreo un agente imbibidor o bien realizar la operación tintórea
 15. bajo presión, a temperaturas superiores a 100°C (por ejemplo, de 120°C), eventualmente con acidificación por medio de ácido acético. En calidad de agentes imbibidores son aptos los ácidos carboxílicos aromáticos (por ejemplo, el ácido benzoico o el ácido salicílico), los fenoles (como, por ejemplo, el o- o p-oxidifenilo),
 20. los compuestos halogenados aromáticos (como, por ejemplo, el clorobenceno, el o-diclorobenceno o el triclorobenceno), el fenilmetilcarbinol o el difenilo.

- Los colorantes de dispersión obtenidos según este invento resultan particularmente aptos para teñir
25. por el procedimiento llamado "de la termofijación", se-

373401



gún el cual el género que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 50° a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que contiene, de conveniencia, 1 a 50 % de urea y un espesante (en particular, alginato sódico) y se exprime como de ordinario.

5.

Para la fijación del colorante de dispersión, el género aquí impregnado se calienta (de conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100°C (por ejemplo, entre 180 y 210°C).

10.

Particular interés tiene el procedimiento de la termofijación, que acaba de mencionarse, para teñir con colorantes de dispersión tejidos mixtos a base de fibras de poliéster y fibras de celulosa (en especial, algodón). En este caso, el líquido de impregnación contiene, además del colorante que se ha de emplear según el invento, también colorantes apropiados para teñir el algodón, por ejemplo colorantes directos, colorantes de tina o colorantes reactivos (en particular, representantes de los colorantes reactivos que se han descrito antes).

15.

20.

Las tinturas que se obtienen sobre las fibras de poliéster con los colorantes de dispersión se someten de conveniencia a un tratamiento final; por ejemplo, mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente desionizado.

25.



- Los colorantes de dispersión que aquí se exponen sirven asimismo para teñir tejidos mixtos a base de fibras de poliéster y lana, pues la parte de lana queda reservada y puede más tarde teñirse con un colorante para lana. Se prestan además para teñir las fibras de poliolefina (en particular, polipropileno, 2^o-acetato de celulosa y triacetato de celulosa) y para teñir por el procedimiento de transferencia (procedimiento de sublimación) con ayuda de agentes cromóforos auxiliares.
- 5.
10. Los colorantes de dispersión mencionados sirven también, lo mismo que los colorantes de complejos metálicos, para la tinción de las poliamidas en la masa para hilar.
15. Los nuevos colorantes cromados y cobaltados, carentes de grupos sulfónicos, son dispersables en agua y en medio acuoso ligeramente ácido. Sirven para teñir y estampar las más diversas materias, sobre todo para teñir materiales de origen animal (como seda, cuero y, en particular, lana), pero también para teñir y estampar fibras sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos, lo mismo que las de polipropileno. Se prestan principalmente para teñir en baño ligeramente alcalino, neutro hasta ligeramente ácido, de preferencia acidificado por ácido acético. Las tinturas sobre
- 20.
25. lana que así se obtienen se distinguen por la uniformidad,



las buenas propiedades de solidez a la humedad y muy buena solidez a la carbonización, al decantizado y a la luz.

- Los colorantes cuaternizados que se obtienen según este invento contienen como anión, de preferencia,
5. el radical de un ácido fuerte (por ejemplo, del ácido sulfúrico o de su semiéster o de un ácido arilsulfónico) o un ión de halógeno. Dichos aniones introducidos de acuerdo con el procedimiento en la molécula del colorante pueden reemplazarse también por aniones de otros ácidos
 10. inorgánicos (por ejemplo, del ácido fosfórico o del ácido sulfúrico) o de ácidos orgánicos (como, por ejemplo, del ácido fórmico, del ácido láctico o del ácido tartárico); en ciertos casos pueden emplearse también las bases libres. Las sales de colorante pueden utilizarse asimismo en forma
 15. de sales dobles (por ejemplo, con haluros de los elementos del segundo grupo del sistema periódico, en particular cloruro de zinc o de cadmio).

- Los colorantes o las sales de colorante que se obtienen según este invento, con un grupo, eventualmente cuaternizado, de amino, de hidracino o de hidroxilamino eterificado, sirven para teñir y estampar
20. las más diversas fibras totalmente sintéticas, como, por ejemplo, las fibras de cloruro de polivinilo, de poliamida y de poliuretano, las fibras a base de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos (como, por ejemplo, las fibras de tereftalato de polietileno), pero en
 - 25.



- particular los géneros de fibra de poliacrilonitrilo o las fibras de cianuro de polivinilideno (Darvan). Por fibras de poliacrilonitrilo se entienden sobre todo los polímeros que contienen más del 80 % (por ejemplo, de 80 a 95 %) de acrilonitrilo; complementariamente contienen de 5a 20 % de acetato de vinilo, vinilpiridina, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, éster de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido metacrílico, etcétera.
- 5.
10. Los colorantes cuaternizados solubles en agua son por lo general poco sensibles a los electrolitos y manifiestan en parte solubilidad declaradamente buena en el agua o los disolventes polares. La tinción con los colorantes cuaternizados solubles en agua se efectúa por lo general 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.
- 15.
20. 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 alta y la tinción en presencia de lana. Asimismo se los puede aplicar por estampación a los géneros de fibra. Con tal fin se emplea, por
- 25.



- 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;
5. y para la tinción del algodón (en especial, algodón mordentado), la celulosa, la celulosa regenerada y el papel. A causa de su buena capacidad de igualación, sirven también sobre todo para la tinción de tapices.
- 10.

- Aquellos de los colorantes que se derivan, como componentes diazónicos, de aminobencensulfamidas, que pueden llevar junto al átomo de nitrógeno sulfamídico substituyentes alifáticos, tienen por lo general muy buena solubilidad en los disolventes orgánicos y en consecuencia se prestan para teñir barnices, materias sintéticas termoplásticas, acetato de celulosa y masas para hilar provistas de disolventes orgánicos (como, por ejemplo, las hechas a base de triacetato de celulosa).
- 15.

- En los ejemplos que siguen, en tanto no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.
- 20.

373401

= 70 =



Prescripciones para preparar los componentes
de copulación

=====

Prescripción I

- Se calienta en reflujo durante 13 horas
5. una mezcla de 72 partes de n-butanol, 15,2 partes de etanolamina, 11,3 partes de éster etílico de ácido cianacético y 13 partes de éster etílico de ácido acetoacético. A continuación se trata la mezcla reaccional con 100 partes de agua y se destila con vapor de agua el
10. n-butanol. Se acidifica con ácido clorhídrico el residuo de la destilación y se le enfría. El precipitado resultante, 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-(beta-hidroxi-etil)-piridona-2, se aísla por filtración y se seca. El producto tiene un punto de fusión 148-150°C.
15. De manera análoga se obtienen los derivados
- N-(gamma-isopropoxipropílico),
 - N-fenílico,
 - N-(beta-dimetilaminoetílico),
 - N-(beta-aminoetílico),
20. N-ciclohexílico,
- N-(gamma-metoxipropílico),
 - N-bencílico,

373401

= 71 =



N-furfurílico, y
N-dimetilamínico.

Formulación II

- El compuesto de copulación 3-ciano-6-
5. hidroxi-N,4-dimetil-2-piridona se obtiene por reacción de un mol de éster etílico de ácido cianoacético, un mol de éster etílico de ácido acetoacético y 2 moles de metilamina en solución alcohólica, a 110-120°, en una autoclave. La mezcla reaccional se elabora finalmente
10. como en la formulación I.

De manera análoga se prepara el derivado N-isopropílico de la 3-ciano-6-hidroxi-4-metil-2-piridona.

373401

= 72 =

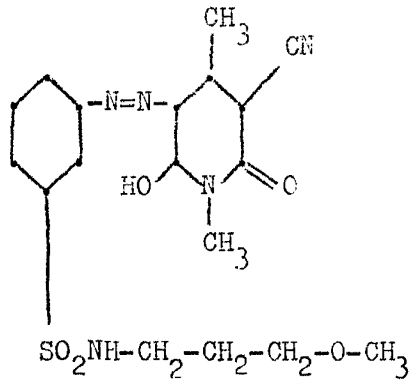


EJEMPLO 1

- Se disuelven 24,4 partes de l-aminobencen-3-metoxipropil-sulfamida en 300 partes de agua, con adición de 22 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado,
5. se enfría la solución hasta 0° con hielo, se la diazoa 0-5° con 25 volúmenes de nitrito sódico 4-n y se la exime, con ácido sulfamínico, de un ligero exceso, eventualmente presente, de ácido nitroso. La suspensión resultante se deslía a continuación en la solución de
10. 16,4 partes de 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-metil-2-piridona y 4,0 partes de hidróxido sódico en 400 volúmenes de agua. Después de breve agitación a la temperatura ambiente, la copulación queda terminada; se aísla entonces por filtración el colorante completamente precipitado,
15. se le lava con agua y se le seca. Este colorante constituye un polvo amarillo, que se disuelve en acetona dando coloración amarilla clara y en ácido sulfúrico dando coloración amarilla rojiza y que tiñe la seda de acetato, en la masa para hilar, con un colorido amarillo verdoso
20. de buenas propiedades de solidez. El colorante corresponde a la fórmula



5.



10. Si se copulan los compuestos diazoicos de las aminas indicadas en la columna I de la tabla que sigue con las piridonas indicadas en la columna II, se obtienen colorantes que tiñen la seda de acetato en la masa para hilar con los matices que se exponen en la columna III.

373401 = 74 =



| I | II | III |
|---|----|-----------------------------|
| | | <p>amarillo dorado</p> |
| | | <p>amarillo</p> |
| | | <p>amarillo verdoso</p> |

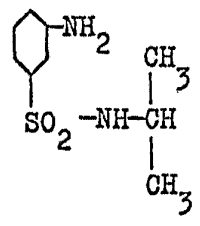
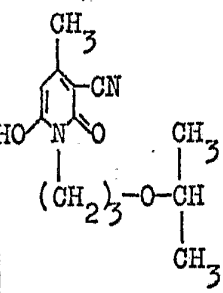
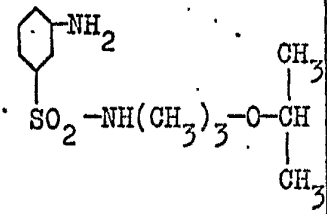
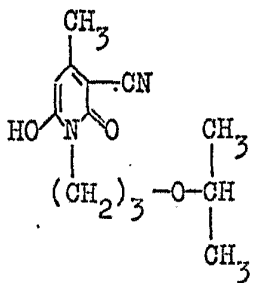
373401

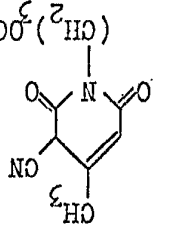
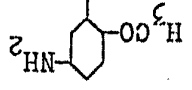
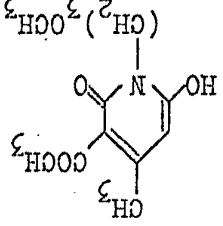
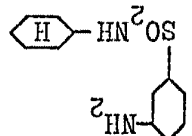
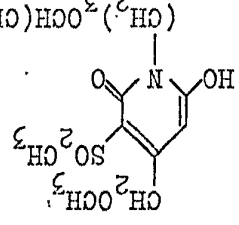
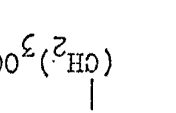

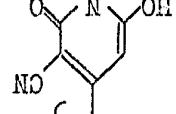
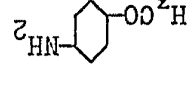
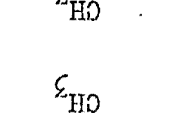

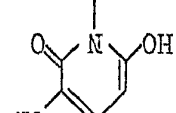
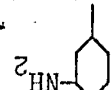
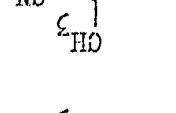

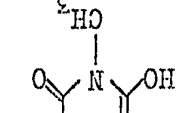
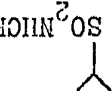
= 75 =



| | I | II | III |
|-----|---|----|----------------------------------|
| 5. | | | amarillo |
| 10. | | | amarillo verdoso |
| 15. | | " | " |
| 20. | | | " |
| 25. | | | amarillo tirando a naranja |



| I | II | III |
|---|---|---------------------|
| 5.  |  | amarillo |
| 10.  |  | amarillo verdoso |

| | | |
|---------------------|---|--|
| III | II | I |
| amarillo verdoso | | |
| " |  |  |
| " |  |  |
| " |  | " |
| " |  |  |
| " |  |  |
| " |  |  |
| " |  |  |
| " |  |  |
| " |  |  |

25.

20.

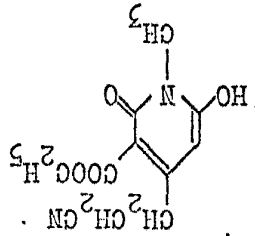
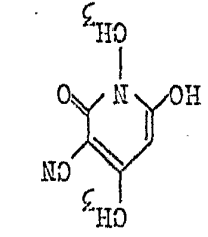
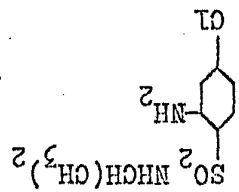
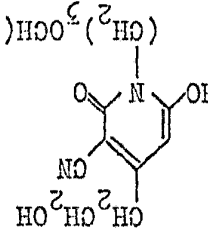
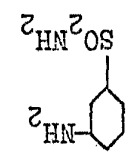
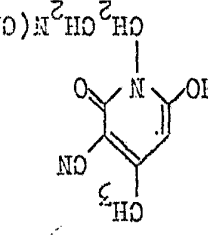
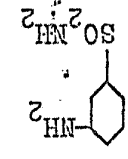
15.

10.

5.



373401 = 77 =

| | | |
|-----|---|--|
| III | <p>Amatillo Verdoso</p>  | I |
| " |  |  |
| " |  |  |
| " |  |  |

15.

10.

5.



373401 = 78 =

373401 = 79 =



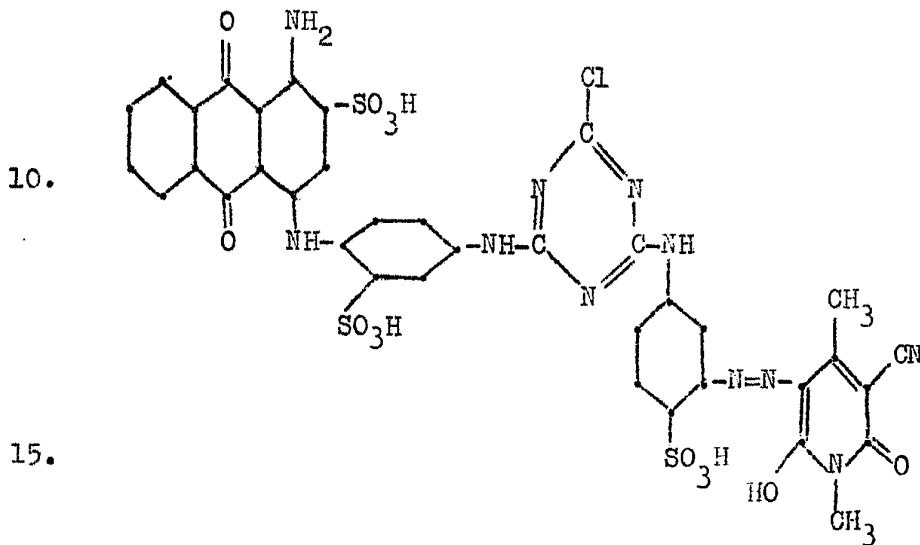
EJEMPLO 2

- Se disuelven con neutralidad en 200 partes de agua 18,8 partes de ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico, se enfría la solución hasta 0° con hielo y,
5. agitando bien, se la trata con 18,5 partes de cloruro de triclorógeno disueltas en 100 volúmenes de acetona. Se agita la mezcla a 0-5° y, mediante instilación de lejía diluída de sosa caustica, se mantiene el pH en 6,5 a 7,0. La reacción se termina cuando ya no se consume más ál-
10. cali. Se añaden entonces 22 volúmenes de ácido clorhídrico al 30 %, se diazoa, a 0-5°, con 25 volúmenes de nitrato sódico 4-n, se elimina con ácido sulfamínico el exceso eventualmente presente de ácido nitroso y se copula con
15. N-metil-2-piridona y 10 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 % en 400 partes de agua, a la temperatura ambiente. Terminada la copulación, se ajusta a pH 7 con lejía diluída de sosa cáustica, se separa por filtración el colorante precipitado por completo y se le lava
20. con solución diluída de cloruro sódico. La pasta resultante se añade a una solución neutra de 48,9 partes de ácido 1-amino-4-(4'-amino-fenilamino-2'-sulfónico)-antraquinon-2-sulfónico en 1000 partes de agua, se agita a 40-45° y se mantiene mientras tanto el pH a 6,5-7,0
25. por instilación de lejía diluída de sosa cáustica. Termi-



nada la reacción, se precipita el colorante con cloruro
 rosódico, se le separa por filtración y se le seca. Con-
 stituye un polvo verde, que se disuelve en agua dando co-
 loración pardoamarillenta, y que tiñe el algodón con mati-
 ces verdes. Este colorante corresponde a la fórmula

5.



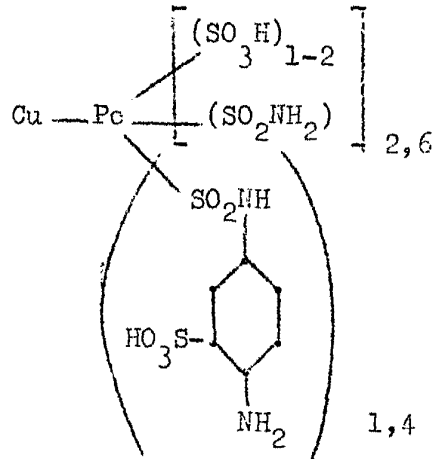
20.

Si en lugar del ácido 1-amino-4-(4'-amino-
 2'-fenilamino-2'-sulfónico)-antraquinon-2-sulfónico se
 emplea la cantidad equivalente del colorante cuproftalocianí-
 nico de la fórmula

373401



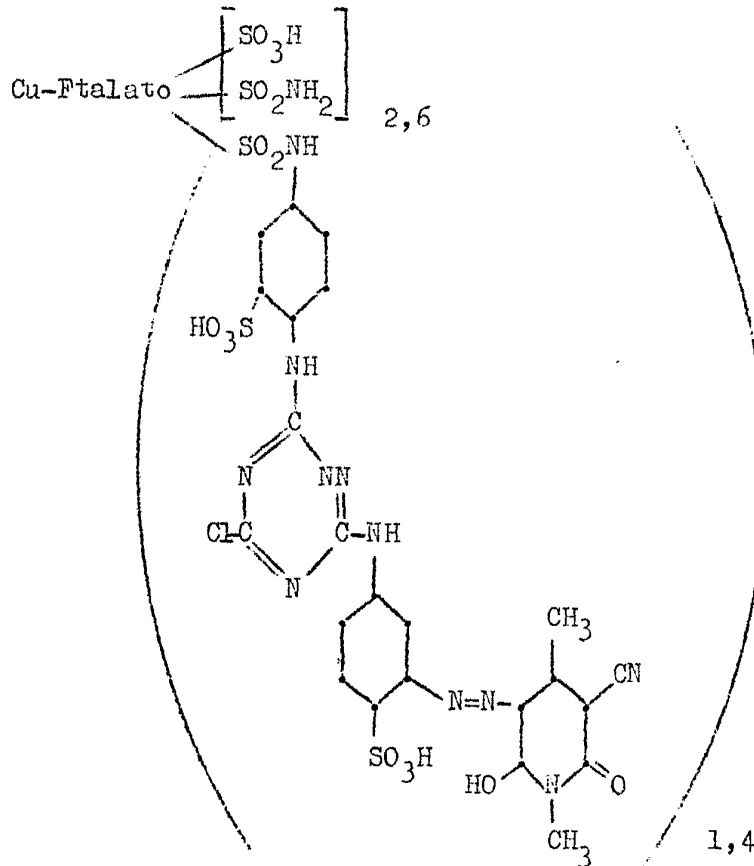
5.



10.

y se procede en lo demás exactamente como antes, se obtiene el colorante de la fórmula

15.



20.

25.

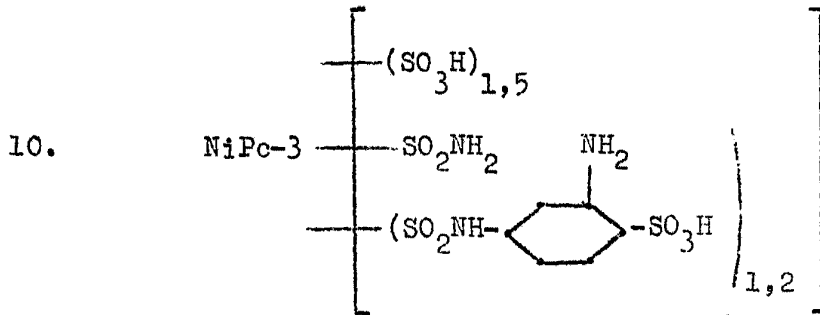


373401

que tife el algodón con matices verdes amarillentos de buena solides a la humedad.

EJEMPLO 3

- Se disuelve neutramente en 800 partes de
5. agua, con adición de hidróxido sódico, una cantidad (que consume 60 volúmenes de solución 2-n de nitrito sódico) del compuesto de la fórmula



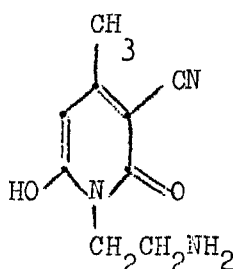
- (preparado por condensación de ácido monosulfónico de
15. trisulfocloruro niqueloftalocianínico con ácido 1,3-fenilendiamino-4-sulfónico, en presencia de hidróxido amónico) y se enfría la solución hasta 0°. Luego se añaden con buena agitación 63 volúmenes de solución 2-n de nitrito sódico y, consecutivamente, 35 volúmenes de
20. ácido clorhídrico concentrado. Al cabo de 2 horas de agitación a temperatura de 5 a 10°, se destruye con ácido sulfamínico un eventual exceso de nitrito.

373401



Se disuelven en 200 partes de agua, con adición de 50 volúmenes de solución 2-n de hidróxido sódico, 23,2 partes del compuesto de la fórmula

5.

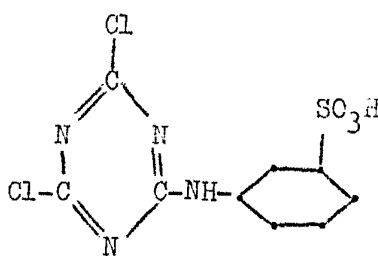


y se añade esta solución a la suspensión diazoica. Con solución de hidróxido sódico, se ajusta la mezcla de copulación a punto débilmente ácido hasta neutro.

10.

Terminada la copulación, se agrega una solución acuosa, neutra, que contiene 54 partes del compuesto de la fórmula

15.



20. La acilación reactiva se efectúa a temperatura de 30 a 45° y con pH de 6,8 a 7,2, el cual se mantiene por ins-tilación de solución diluída de hidróxido sódico. Termi-



nada la condensación, se segrega el colorante por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca en vacío. Este colorante tinte las fibras de celulosa con matices verdes brillantes, de buenas propiedades de solidez a la luz y a la humedad.

5.

Si se reemplaza la niqueloftalocianina por el respectivo compuesto de cobre, se obtiene un colorante de propiedades igualmente buenas.

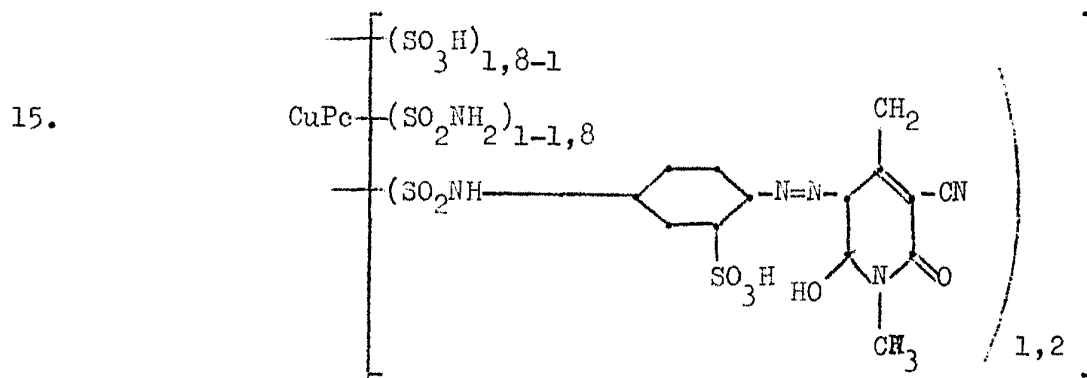
Se obtienen colorantes de propiedades igualmente buenas que tinen también con tonos verdes las fibras de celulosa, si se acila reactivamente el colorante intermediario que se ha descrito en este ejemplo con los agentes siguientes:

15. ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-5'-disulfónico,
ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxi-5'-sulfónico,
ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-4'-carboxílico,
20. 2,4-dicloro-6-(beta'-sulfatoetilamino)-1,3,5-triacina,
2,4-dicloro-6-amino-triacina,
2,4-dicloro-6-propoxi-triacina,
2,4-dicloro-6-metoxi-triacina,
2,4-dicloro-6-isopropoxi-triacina,
25. 2,4-dicloro-6-(beta'-etoxi)-etoxi-triacina,

373401



- 2,4-dicloro-6-fenoxi-triacina,
 cloruro de triclanógeno,
 2,4,5,6-tetracloropirimidina,
 2,4,6-tricloropirimidina,
 5. cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico,
 2-metilsulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina,
 cloruro de ácido alfa,beta-dibromopropiónico,
 cloruro de ácido acrílico o
 cloruro de ácido tetrafluorociclobutan-carboxílico.
10. De la misma manera que se ha descrito
 en los dos primeros párrafos de este ejemplo, se obtiene
 un colorante de la fórmula



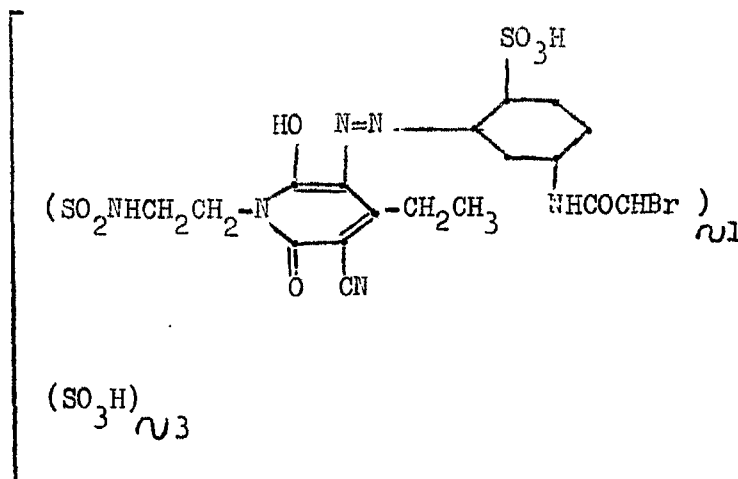
20. que tiñe la lana con matices verdiamerillentos.
 El colorante de la fórmula

373401

= 86 =



5.



10. tiñe la lana con tonos verdes.

EJEMPLO 3

Se disuelven neutramente en 1000 partes de agua, por adición de lejía de sosa cáustica, 50,2 partes del colorante monoazoico preparado de la manera ordinaria por copulación ácida de ácido 2-naftilamin-4,8-disulfónico con ácido 1,3-fenilendiamin-4-sulfónico. Después de añadir a la temperatura ambiente 30 partes de cloruro de alfa,beta-dibromopropionilo, se mantiene el pH entre 6,5 y 7,0 por instilación de lejía de sosa cáustica. La reacción está terminada cuando ya no se consume más lejía de sosa cáustica. Se enfría entonces hasta 0°,

373401 = 87 =

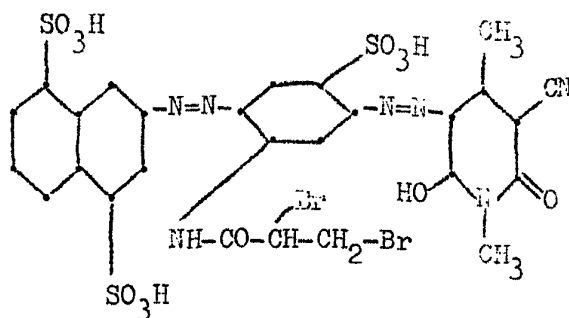


con hielo, la solución de colorante, se la acidifica con 22 volúmenes de ácido clorhídrico al 30% y se la diazoa, a 0-5°, con 25 volúmenes de nitrito sódico 4-n.

La suspensión resultante se deslía en una solución de 16,4

5. partes de 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-metil-2-piridona y 10 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 % en 400 partes de agua y se ajusta a pH 7 con lejía diluída de sosa cáustica. La copulación queda terminada al cabo de breve tiempo. Se **separa** entonces por filtración el colorante precipitado por completo, se le lava con solución
10. al 5 % de cloruro sódico y se le seca. Constituye un polvo rojo, que se disuelve en agua dando coloración roja y en ácido sulfúrico dando coloración azul y que tiñe la lana, en baño ligeramente ácido y en presencia de agentes
15. igualadores, con matices rojos de buenas propiedades de solidez. Este colorante corresponde a la fórmula

20.

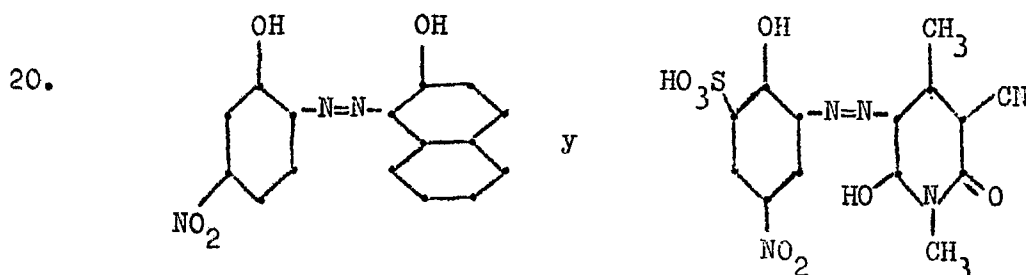




373401

EJEMPLO 4

- Se disuelven en 1000 volúmenes de formamida 35,9 partes del complejo crómico 1:1, preparado según procedimiento conocido, del colorante monoazoico a base de 1-hidroxí-2-amino-5-nitrobenceno, diazoado, y 2-hidroxinaftalina (copulación alcalina) más 40,9 partes del colorante monoazoico a base de ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico, diazoado, y 6-hidroxí-4-metil-3-ciano-N-metil-2-piridona (copulación neutra) y se agita a 80-85° durante 4 horas. Luego se diluye la solución, de color pardo oscuro, con 5000 volúmenes de solución de cloruro potásico al 15%, se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con solución al 15 % de cloruro potásico y se le seca. Constituye un polvo de color pardo negruzco, que tiñe la lana, en baño débilmente ácido, con matices moradoparduscos de buenas propiedades de solidez. El colorante que resulta es el complejo crómico común de los colorantes de las fórmulas

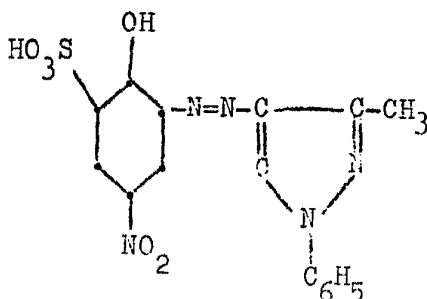


373401



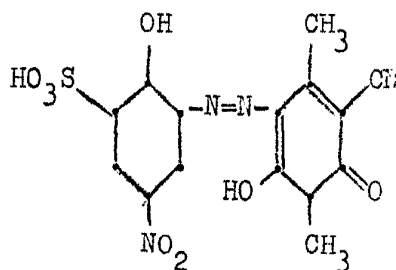
De manera análoga se obtiene el colorante complejo crómico a base de los colorantes monoazoicos de las fórmulas

5.



y

10.



15.

el cual tiñe la lana con matices de rojo escarlata.

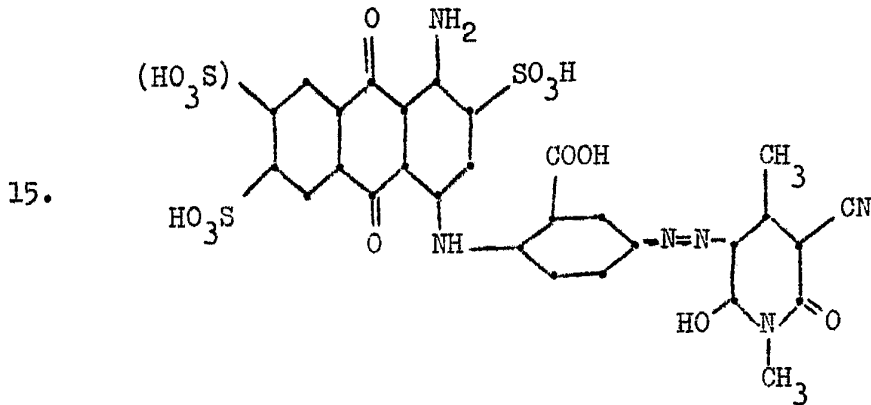
EJEMPLO 5

20. Se disuelven neutramente, con adición de hidróxido sódico, 53,3 partes de ácido 1-amino-4-(4'-aminofenilamino-2'-carboxílico)-antraquinon-2,6(7)-disul-

373401



- fónico en 500 partes de agua, se trata la solución con 20 volúmenes de ácido clorhídrico al 30 % y se diazoa, a 0-5º, con 25 volúmenes de NaNO₂ 4-n. Se añade la suspensión diazoica a una solución de 16,4 partes de 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-metilpiridona y 10 volúmenes de lejía de sosa cáustica al 30 % en 400 partes de agua. Se neutraliza con lejía de sosa cáustica la mezcla de la copulación y, terminada ésta, se precipita el colorante con cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca. El colorante, de la fórmula



20. tiñe la lana, en baño ácido, con matices grises de buenas propiedades de solidez.

373401

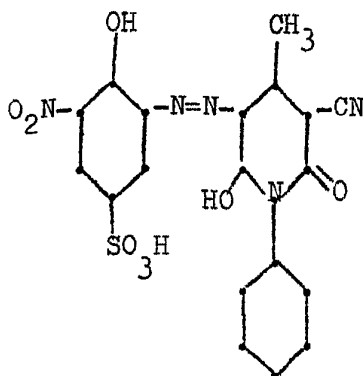


EJEMPLO 6

Se disuelven en 100 partes de agua, con 6 partes de hidróxido sódico, 11,7 partes de ácido 1-hidroxí-2-amino-6-nitrobenzen-4-sulfónico. Se añaden luego 3,45 partes de nitrito sódico y se instila esta solución en otra solución, enfriada a 3-5°, de 30 partes de ácido clorhídrico al 30 % y 50 partes de agua helada.

La solución diazoica resultante se ajusta con 40 volúmenes de solución de sosa al 15 % a punto de alcalinidad débilmente brillante y a continuación se instila en una solución, enfriada a 0°, de 11,3 partes de 4-metil-6-hidroxi-3-ciano-N-fenil-piridona-2 en 150 partes de agua, 15 partes de carbonato sódico y 10 partes de hidróxido sódico al 30 %. El colorante, que se ha precipitado en parte, se precipita todavía por completo mediante adición de cloruro sódico, se separa por filtración y se seca. El compuesto resultante tiene la fórmula

20.



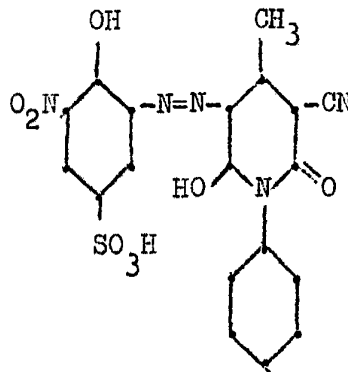
373401



Compuesto complejo crómico

23,55 partes del colorante monoazoico preparado de la manera ordinaria por copulción alcalina de 11,7 partes de ácido 1-hidroxi-2-amino-6-nitrobenzen-4-sulfónico, diazoado, con 11,3 partes de 4-metil-6-hidroxi-3-ciano-N-fenil-2-piridona se hierven durante 4 horas en 250 partes de agua y 68,25 volúmenes de una solución de ácido cromosalicílico que contiene 1,3 partes de cromo. Se precipita por adición de cloruro sódico el colorante complejo 1:2-crómico originado, se le aísla por filtración y se le seca. Constituye un polvo morado, que se disuelve en agua dando coloración roja y en ácido sulfúrico dando coloración rojamarillenta. Se trata del complejo crómico del colorante de la fórmula

15.



20.

el cual tiñe la lana con matices rojos.

373401



Si se copula el compuesto de diazonio de las aminas mencionadas en la columna I de la tabla que sigue con los componentes de copulación citados en la columna II y se le hace reaccionar, de manera análoga a la descrita antes, con compuestos dadores de metal de los metales reseñados . . . en la columna III, se obtienen colorantes que tñen la lana con los matices que se indican en la columna IV.



| | I | II | III | IV |
|-----|---|---|------------------|------------------------------|
| 5. | <chem>Nc1cc(O)c(S(=O)(=O)O)cc1[N+](=O)[O-]</chem> | <chem>Cc1c(C#N)c(O)c(=O)n1C</chem> | (Cr/2) (Cr/2) | rojo pardo rojizo |
| 10. | " | <chem>Cc1c(C#N)c(O)c(=O)n1CCO</chem> | (Cr/2) (Co/2) | pardo roji- zo " |
| | " | <chem>Cc1c(C#N)c(O)c(=O)n1CCN</chem> | (Cr/2) (Co/2) | burdeos morado burdeos |
| 15. | " | <chem>Cc1c(C#N)c(O)c(=O)n1C(C)C</chem> | (Cr/2) (Co/2) | rojo pardo rojizo |
| 20. | " | <chem>Cc1c(C#N)c(O)c(=O)n1CCN(C)C</chem> | (Cr/2) (Co/2) | rojo " |
| 25. | " | <chem>Cc1c(C#N)c(O)c(=O)n1CCCOCC(C)C</chem> | (Cr/2) (Co/2) | rojo " |

373401



| | I | II | III | IV |
|-----|----|----|-----------------------------|---|
| 5. | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | | | <p>(Cr/2)</p> <p>(Co/2)</p> | <p>pardo</p> <p>rojizo</p> <p>pardo</p> |
| | 8 | | | |
| | " | | <p>(Cr/2)</p> <p>(Co/2)</p> | <p>pardo</p> <p>rojizo</p> <p>rojo</p> |
| 10. | 9 | 10 | 11 | 12 |
| | | | <p>(Cr/2)</p> <p>(Co/2)</p> | <p>rojo</p> <p>azulado</p> <p>pardo</p> <p>rojizo</p> |
| 15. | 10 | | | |
| | | | <p>(Cr/2)</p> <p>(Co/2)</p> | <p>rojo</p> <p>pardo</p> <p>rojizo</p> |
| 20. | 11 | | | |
| | " | | <p>(Cr/2)</p> | <p>rojo</p> <p>amarillento</p> |
| 25. | 12 | | | |
| | | | <p>(Cr/2)</p> <p>(Co/2)</p> | <p>pardo</p> <p>rojizo</p> <p>"</p> |

373401



| | I | II | III | IV | |
|-----|----|----|------------------|----------------------|----------------------------|
| 5. | 13 | | (Cr/2) (Co/2) | pardo rojizo " | |
| 10. | 14 | " | | (Cr/2) (Co/2) | morado morado rojizo |
| 15. | 15 | " | (Cr/2) (Co/2) | morado rojo | |
| | 16 | " | (Cr/2) (Co/2) | rojo anaranjado | |
| 20. | 17 | | (Co/2) | amarillo pardusco | |



| | I | II | III | IV |
|----|------------------|----|------------------|---|
| 18 | | | (Cr/2) (Co/2) | rojo rojo amarillento |
| 19 | | | (Cr/2) (Co/2) | rojo azulado pardo amarillento |
| 20 | <p>(2 moles)</p> | | (Cr/2) (Co/2) | morado rojizo rojo |

5.

10.

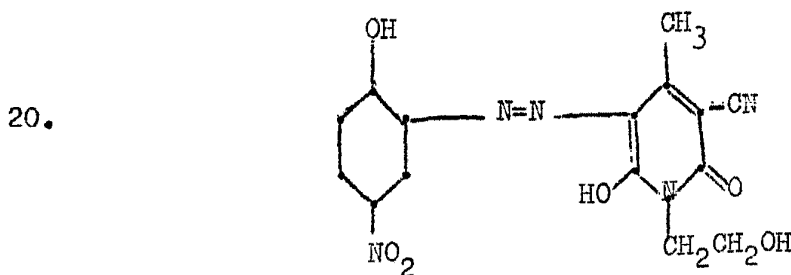
373401



EJEMPLO 7

Se disuelven por calentamiento 7,7 partes de 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno en 60 partes de agua y 7,5 partes de ácido clorhídrico al 30 %. La solución resultante se enfría hasta 5° por adición de hielo y se diazoa, a 5-10°, con 25 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico.

La solución diazoaca resultante se ajusta con solución de sosa al 15 % a punto de alcalinidad débilmente brillante y a continuación se instila en una solución, enfriada hasta 0°, de 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-beta-oxietil-2-piridona en 150 partes de agua, 15 partes de carbonato sódico y 10 partes de hidróxido sódico al 30 %. El colorante, que se ha precipitado en parte, se precipita todavía por completo mediante la adición de cloruro sódico, se filtra y se seca. Se obtiene un compuesto de la fórmula



373401



Si se copula el compuesto diazonio de las aminas mencionadas en la columna I de la tabla que sigue con los componentes de copulación indicados en la columna II y se le hace reaccionar con compuesto dadores de metal de los metales indicados en la columna III, se obtienen colorantes que tiñen la lana con los matices que se reseñan en la columna IV.

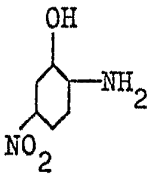
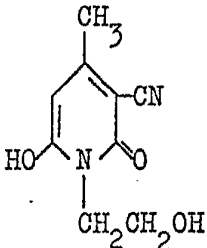
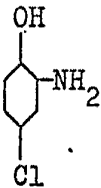
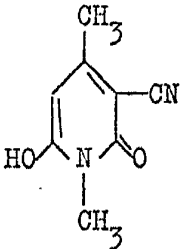
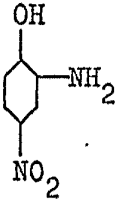
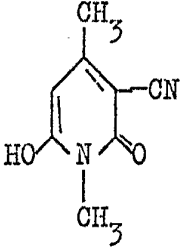
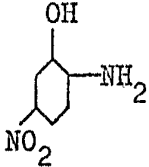
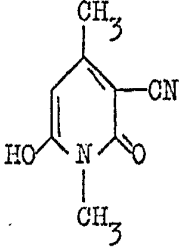
373401

= 100 =



| | I | II | III | IV |
|----------|---|----|------------------|-------------------------------|
| 5. 1 | | | (Cr/2) | burdeos |
| 10. 2 | | | (Cr/2) (Co/2) | morado rojizo pardo rojizo |
| 15. 3 | " | | (Cr/2) | burdeos |
| 20. 4 | | | (Cr/2) (Co/2) | pardo claro rojo parduzco |
| 5 5 | | | (Cr/2) (Co/2) | pardo grisáceo pardo |

373401

| | I | II | III | IV |
|----------|---|---|------------------|---|
| 5. 6 |  |  | (Cr/2) (Co/2) | pardo claro pardo rojizo |
| 10. 7 |  |  | (Co/2) | morado pardusco pardo rojizo |
| 15. 8 |  |  | (Cr/2) (Co/2) | rojo pardo rojizo |
| 20. 9 |  |  | (Cr/2) (Co/2) | rojo pardusco pardo |



- La metalización se lleva a cabo de la manera siguiente: 13,0 partes del colorante obtenido por copulación de 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-metil-2-piridona con 2-amino-1-oxibenceno diazoado se suspenden en 600 partes de agua caliente a 50°. Después de añadir una solución de 3,9 partes de sulfato de cobalto bivalente, 3,9 partes de ácido tartárico y 10 partes de hidróxido sódico en 250 partes de agua, se calienta a 80°.

- Al cabo de una media hora de agitación a 80° queda terminada la metalización. La suspensión de colorante que resulta se precipita por completo mediante la adición de cloruro sódico, se filtra y se seca. El colorante tiñe las fibras de poliamida con matices pardorrojizos.

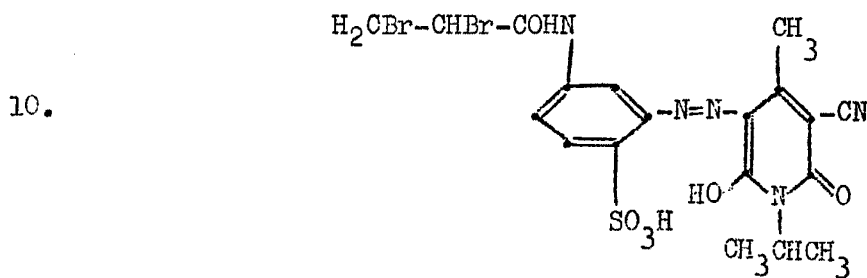
15. EJEMPLO 8

- Se suspenden en 580 volúmenes de agua 20,15 partes de ácido 1-amino-3-(alfa,beta-dibromo-propionilamino)-bencen-6-sulfónico y, después de añadir 44 volúmenes de solución de ácido alfa-naftalinsulfónico, se diazoa a 0-5° con 12,5 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico. La solución diazoica resultante se ajusta a morado congo con 30 volúmenes de solución de carbonato sódico al 15 % y a continuación se deslía en una solución

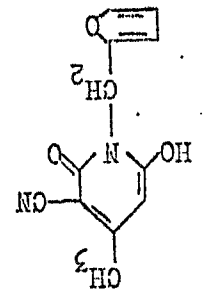
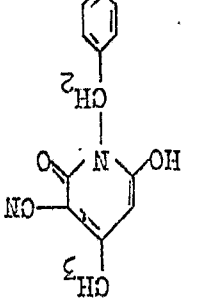
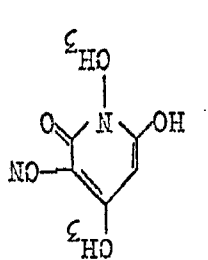
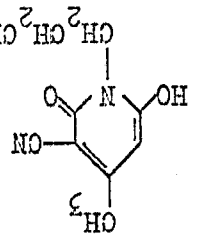
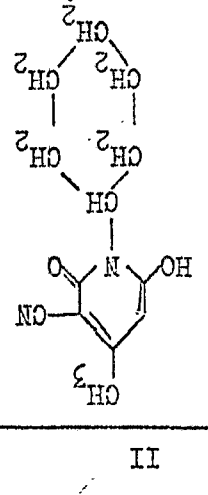
373401^{= 103 =}



- de 11,7 partes de 4-metil-6-hidroxi-3-ciano-N-isopropilpiridina-2 en 150 partes de agua. Terminada la copulación, se aísla por filtración el colorante: completamente precipitado y se le seca. Este colorante constituye un polvo amarillo
5. que, en baño ligeramente ácido, tiñe la lana con matices amarillos intensos, de buenas propiedades de solidez. El colorante corresponde a la fórmula



15. Si se copulan los compuestos de diazo de las aminas indicadas en la columna I de la tabla que sigue con los componentes de copulación indicados en la columna II, se obtienen colorantes que tiñen la lana con los matices que se exponen en la columna III.

| | | | |
|-----|---|---|-----|
| III |  | I | 5. |
| III |  | I | 10. |
| III |  | I | 15. |
| III |  | I | 20. |
| III |  | I | 25. |

emertillo



573401 = 104 =

373401

= 105 =



5.

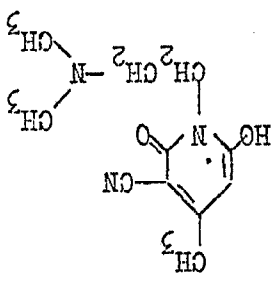
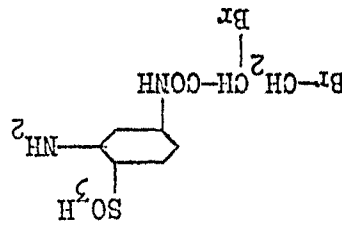
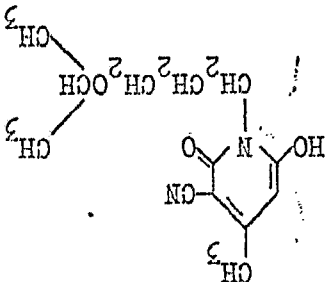
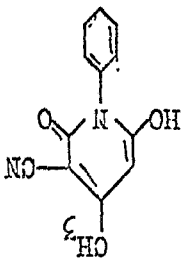
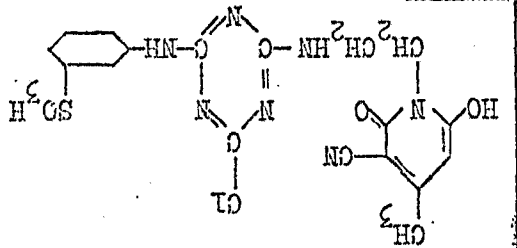
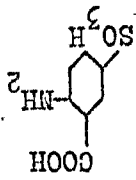
10.

15.

20.

25.

| | I | II | III |
|----|---|----|---------------------|
| 6 | | | amarillo |
| 7 | | | amarillo verdoso |
| 8 | | | amarillo |
| 9 | " | | amarillo verdoso |
| 10 | " | | amarillo rojizo |

| | | | |
|--|---|--|-----|
| III | II | I | |
| amarello |  |  | 11 |
| amarello verdoso |  | " | 12 |
| amarello |  | " | 13 |
| amarello (tambr en sobre al- Bodon) |  |  | 14 |
| | | | 20. |



373401

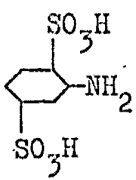
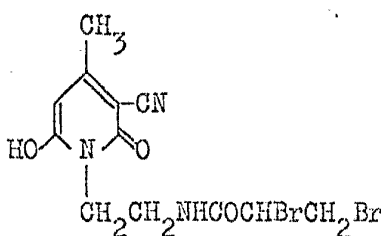
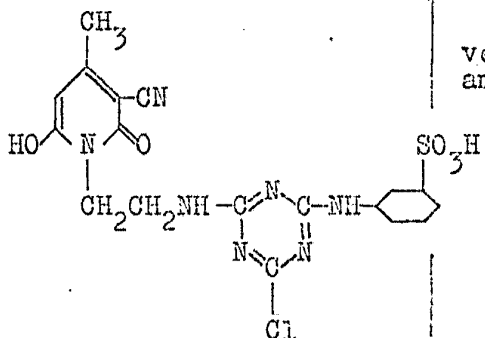
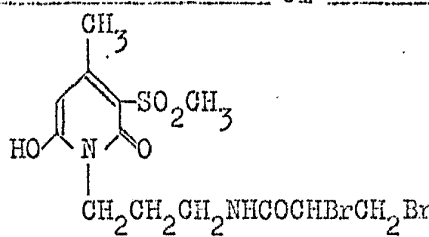
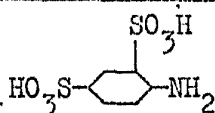
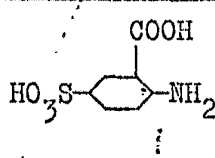
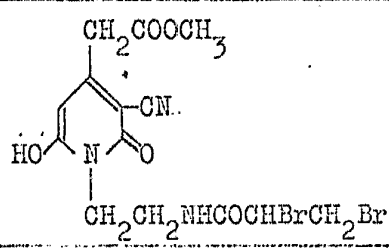
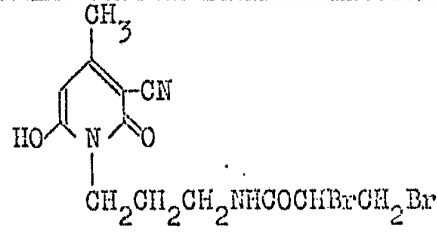
373401



| | I | II | III |
|-----|---|----|------------------------|
| 5. | | | amarillo |
| 10. | " | | " |
| 15. | | " | anaranjado |
| 15. | | " | anaranjado pardusco |
| 20. | | | amarillo |
| 25. | | | " |

373401



| | I | II | III |
|-----|--|--|-------------------|
| 5. | 21  |  | amarillo |
| 10. | 22 " |  | verde amarillo |
| 15. | 23 " |  | amarillo |
| 20. | 24  | " | " |
| 20. | 25  |  | " |
| 25. | 26 " |  | " |

| | | |
|-----|----|---|
| III | II | I |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

5.
10.
15.
20.
25.



373401

373401



| | I | II | III |
|-----|---|-----------------|-----------------------------------|
| 5. | <p>34</p> | | <p>verde amari- lento</p> |
| 10. | <p>35</p> | | <p>amari- llo</p> |
| 15. | <p>36</p> <p>$\text{CuPc}-(\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)-\text{SO}_3\text{H})_4$</p> <p>Pc = ftalocianina</p> | <p>(4 Mols)</p> | <p>verde amari- lento</p> |

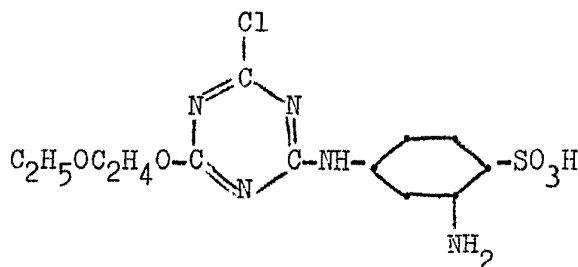
373401



EJEMPLO 9

Se deslien en 300 partes de agua helada
39 partes del compuesto de la fórmula

5.

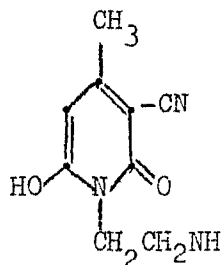


10. Se trata la dilución con 25 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y se diazoa, de la manera ordinaria y a temperatura de 0 a 10°, con 50 volúmenes de nitrito sódico 2-n.

Se disuelven en 100 partes de agua 19,3

15. partes del compuesto de la fórmula

20.



573401

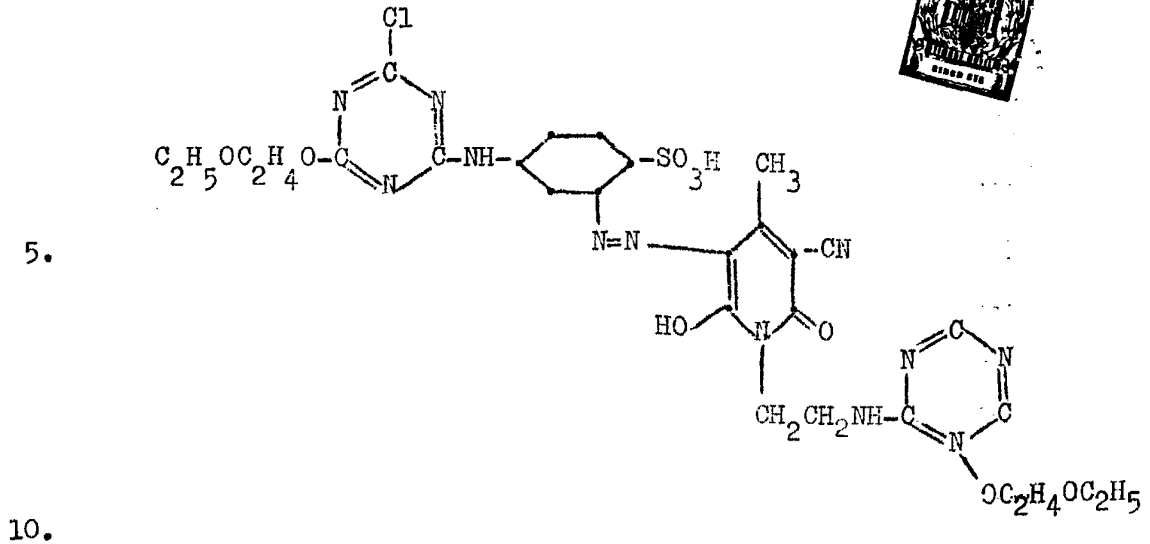


- con adición de 10 volúmenes de lejía concentrada de sosa cáustica y luego se deslíe esta solución en la suspensión diazoica ácida. Se ajusta la mezcla de copulación a pH de 6 a 7 con lejía diluída de sosa cáustica y se la agita
5. a temperatura de 15 a 20° hasta que termina la copulación. Se precipita el colorante por completo mediante adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca en vacío. Se obtienen 80 partes de un polvo amarillo, que por el procedimiento de estampación con vapor tiñe las
10. fibras de celulosa con matices amarillos sólidos a la humedad.

EJEMPLO 10

- Se deslíen en 600 partes de agua 40 partes del colorante obtenido en el Ejemplo 9 y se lacila a temperatura de 25 a 45° con 13 partes de 2,4-dicloro-6-(beta-etoxi)-etoxi-1,3,5-triacina. Instilando solución diluida de hidróxido sódico, se mantiene un pH de 6,8 a 7,3. Terminada la reacción, se precipita el colorante, de la fórmula
- 15.

373401



15. por adición de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le seca en vacío. Se obtienen 70 partes de un polvo amarillo, que tiñe las fibras de celulosa con matices amarillos sólidos a la humedad.

Se consiguen colorantes de propiedades igualmente buenas y que tiñen asimismo con matices amarillos las fibras de celulosa, si el colorante obtenido en el Ejemplo 9 se acila con los agentes siguientes:

20. ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2',5'-disulfónico
- ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triacin-2'-carboxi-5'-sulfónico,
- 2,4-dicloro-6-amino-triacina,
25. 2,4-dicloro-6-metoxi-triacina,

373401



2,4-dicloro-6-propoxi-triacina,

2,4-dicloro-6-isopropoxi-triacina,

2,4-dicloro-6-fenoxi-triacina o

2,4-dicloro-6-(beta'-sulfatoetilamino)-triacina.

5. Si se copulan los compuestos de diazonio de las aminas indicadas en la columna I de la tabla que sigue con los componentes de copulación indicados en la columna II, se obtienen colorantes que tñen las fibras de celulosa con los matices que se indican en la
10. columna III.

| | | | |
|----|--|----|-----------------|
| 12 | | " | " |
| 11 | | " | " |
| 10 | | " | amaren- jado |
| 9 | | " | " |
| 8 | | " | " |
| 7 | | | amarellio |
| I | | II | III |

25.

20.

15.

10.

5.



373407

373401



| | I | II | III |
|-----------|---|---|------------|
| 5. 13 | <chem>CC(=O)S(=O)(=O)c1nc(Cl)cnc1Nc2cc(S(=O)(=O)O)cc(S(=O)(=O)O)c2</chem> | <chem>CC1=CC(=C(C#N)C(O)N1CCO)c2cc(S(=O)(=O)O)cc(S(=O)(=O)O)c2</chem> | anaranjado |
| 10. 14 | <chem>Clc1ncnc1Nc2cc(S(=O)(=O)O)cc(S(=O)(=O)O)c2</chem> | " | " |

373401

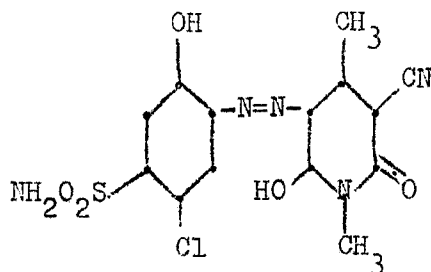


EJEMPLO 11

373401

- 39,75 partes del colorante conoazoico obtenido por copulación alcalina de amida diazoada de ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico y 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-metil-2-piridona se disuelven en 500 partes de agua y, después de añadir solución de acetato crómico que contiene 2,85 partes de cromo, se hierve en reflujo hasta la cromación completa. Se precipita el colorante por adición de cloruro sódico, se le filtra y se le seca. Constituye un polvo rojo, que se disuelve en agua dando coloración roja y en ácido sulfúrico dando coloración amarilla y que en baño débilmente ácido tiñe la lana con matices rojoazulados. El colorante es el complejo crómico del colorante de la fórmula

15.



373401



De manera análoga se obtienen, de los colorantes de las fórmulas indicadas en la columna I de la tabla que sigue, complejos de colorante 2 : 1 del metal indicado en la columna II, los cuales tñen la lana con los matices indicados en la columna III

5.

10.

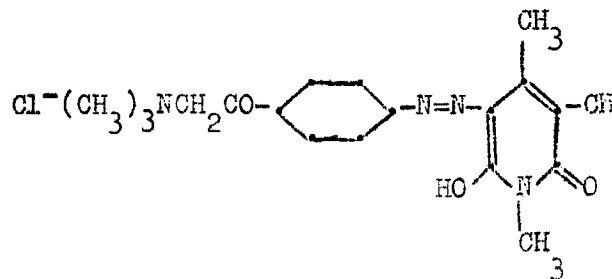
15.

| | I | II | III |
|---|---|---------|----------------------|
| 1 | | cobalto | pardo rojizo |
| 2 | | chromo | amarillo pardusco |

EJEMPLO 12

- Se disuelven en 20 partes de agua 4,57 partes de cloruro de 4'-aminofenacil-trimetilamonio y se añaden 100 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Se
5. diazoa la solución a 0-5° por adición de 5 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y se añade la solución diazoica, a 0-5°, a una solución de 3,28 partes de 3-ciano-6-hidroxi-1,4-dimetil-2-piridona en 120 partes de alcohol. Terminada la copulación, se precipita el colorante por adición de sal, se le separa por filtración,
10. se le vuelve a disolver en agua caliente y, después de filtrar la solución, se le precipita del filtrado por salificación. El colorante precipitado, de la fórmula

15.



20. se separa por filtración y se seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos de excelentes propiedades de solidez.

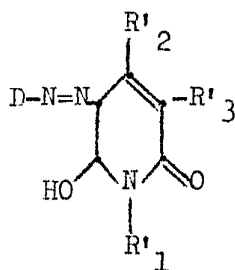
= 121 =

373401



Por el mismo procedimiento se obtienen colorantes de la fórmula

5.



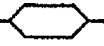
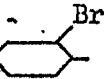
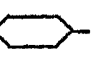

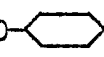

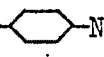
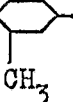
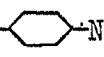
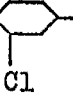
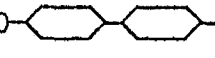
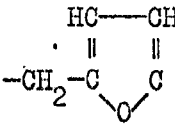
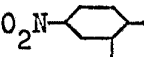

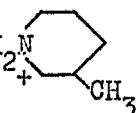
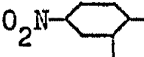

10. (el significado de D, R'1, R'2 y R'3 se manifiesta en la tabla que sigue) que tiene las fibras de poliacrilonitrilo con matices indicados en la última columna de la tabla.

373401

= 122 =

TABLA A




| | D | R ₁ ' | R ₂ ' R ₃ ' y matiz |
|-----|--|--|--|
| | 1 $(C_2H_5)_3N^+CH_2CO-$  Cl^- | $-C_4H_9$ | véase la pági- na si- guiente |
| 5. | 2 $(CH_3)_3N^+CH_2CO-$  Cl^- | $-C_2H_5$ | " |
| | 3 $(CH_3)_2N^+CH_2CO-$  Cl^- NHC ₂ H ₅ |  | " |
| 10. | 4 $(C_2H_5)_2N^+CH_2CO-$  Br^- OC ₂ H ₅ | $-CH_2-$  | " |
| | 5 $(CH_3)_3N^+CH_2CO-$  $-N=N-$  Cl^- | $-CH_2CH=CH_2$ | " |
| 15. | 6 $(CH_3)_3N^+CH_2CO-$  $-N=N-$  Cl^- | $-C_2H_4OH$ | " |
| | 7 $(C_3H_7)_3N^+CH_2CO-$  Cl^- |  | " |
| 20. | 8   $COCH_2N^+$  Cl^- | $-C_3H_6OH$ | " |
| 25. | 9  $O-$  $COCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ Br^- | $-C_2H_4Cl$ | " |

373401

= 123 =



TABLA A

| | R ₂ ' | R ₃ ' | Matiz |
|-----|---|------------------|------------|
| | 1 -CH ₃ | -CN | amarillo |
| | 2 " | " | " |
| 5. | 3 " | " | " |
| | 4 " | " | " |
| | 5 " | " | anaranjado |
| 10. | 6 -iso-C ₃ H ₇ | " | " |
| | 7 " | " | amarillo |
| | 8  | " | " |
| 15. | 9 -CH ₃ | " | " |

373401



| | | | |
|----|---|---------------------|---|
| | D | R ¹ L | R ¹ , R ² , R ³ y matiz |
| 10 | | | Vase la pagina siguien- te -C ₁₈ H ₃₇ |
| 11 | | | " |
| 12 | | | " |
| 13 | | | " |
| 14 | | | " |
| 15 | | | " |
| 16 | | | " |
| 17 | | | " |

25.
20.
15.
10.
5.

37340†



5.

10.

| | R'_2 | R'_3 | Matiz |
|----|--|--------------|------------|
| 10 | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CN}$ | amarillo |
| 11 | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ | " | " |
| 12 | " | " | " |
| 13 | " | " | anaranjado |
| 14 | $-\text{CH}_3$ | " | amarillo |
| 15 | " | " | " |
| 16 | " | " | " |
| 17 | " | " | " |

| | | | |
|-----|---|--|--|
| | D | R ₁ | R ₂ , R ₃ y matiz véase la patente siguiente |
| 18 | $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3)_2$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$ | |
| 5. | CH_3SO_3^- | | |
| 19 | $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{NHCOCH}_3)_2$ | $-\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ | |
| 10. | $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | |
| 15. | $\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | |
| 20. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | Br^- | |
| 22 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | |
| 23 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | Cl^- | |
| 24 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | |
| 25 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ | |

373401



| | | |
|---|---|---|
| R ¹ R ² R ³ y mabiz | R ¹ | D |
| Vase la patina atente | -C ₆ H ₁₃ | <chem>Clc1ccc(cc1)N(O)C2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |
| " | -C ₂ H ₇ | <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |
| " | -C ₂ H ₄ CO | <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |
| " | <chem>Clc1ccc(cc1)C(=O)N2=CC=CC=C2</chem> | <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |
| " | <chem>Clc1ccc(cc1)C(=O)N2=CC=CC=C2</chem> | <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |
| " | <chem>Clc1ccc(cc1)C(=O)N2=CC=CC=C2</chem> | <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |
| " | -C ₈ H ₁₇ | <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |
| " | -C ₂ H ₅ | <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |
| " | -CH ₃ | <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |
| " | -CH ₃ | <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> + <chem>Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N2=CC=CC=C2</chem> |

25.
32
31
20.
30
15.
29
10.
28
5.
27
26



373401 = 128 =

373401



| | R' ₂ | R' ₃ | Matiz | |
|-----|-----------------|---|-------|------------|
| 5. | 26 | -CH ₂ CONHCH ₃ | -CN | amarillo |
| | 27 | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " | " |
| | 28 | -CH ₂ CN | " | anaranjado |
| | 29 | " | " | amarillo |
| | 30 | -CH ₃ | " | anaranjado |
| 10. | 31 | " | " | amarillo |
| | 32 | " | " | pardo |

373401



| | D | R ₁ ' | R ₂ ', R ₃ ' y matiz ³ | |
|-----|---|----------------------------|--|---------------------------|
| | $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ | Cl^- | | véase la página siguiente |
| 5. | " | | $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | " |
| | " | | $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | " |
| | " | | $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ | " |
| 10. | " | | | " |
| | $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})-$ | Cl^- | | " |
| 15. | " | | | " |
| | " | | | " |
| 20. | " | | | " |
| | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4\text{HNO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-$ | CH_3SO_4^- | $-\text{NH}_2$ | " |
| 25. | " | | $-\text{NHCH}_3$ | " |
| | " | | $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ | " |

373401




5.

10.


15.

20.




| | R ₂ ¹ | R ₃ ¹ | Matiz |
|----|---|-----------------------------|----------|
| 33 | -CH ₃ | -CN | verde |
| 34 | " | " | amarillo |
| 35 | " | " | " |
| 36 | " | " | " |
| 37 | -iso-C ₄ H ₉ | " | " |
| 38 | " | " | " |
| 39 | -C ₂ H ₄ Br | " | " |
| 40 | -C ₂ H ₄ OH | " | " |
| 41 | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " | " |
| 42 |  | " | " |
| 43 | " | " | " |
| 44 | -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | " | " |


373401



| | R' ₂ | R' ₃ | Notiz |
|-----|--|-----------------|----------|
| | | | amarillo |
| 5. | 45 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ | $-\text{CN}$ | |
| | 46 $-\text{CH}_2\text{CONHCH}_3$ | " | " |
| | 47 " | " | " |
| | 48 $-\text{CH}_3$ | " | " |
| 10. | 49 " | " | " |
| | 50 " | " | " |
| | 51 $-\text{C}_3\text{H}_7$ | " | " |
| 15. | 52 " | " | " |
| | 53  | " | " |



| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz ³ |
|-----|---|--|---|
| | 54 <chem>CCN(CC(=O)c1ccc(cc1)OC)CC</chem> | -C ₃ H ₇ | véase la página siguiente |
| 5. | 55 <chem>CCN(CC(=O)c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-])CC</chem> | -CH ₂ CH ₂ SO ₂ -  | " |
| | 56 <chem>CCN(CC(=O)S(=O)(=O)c1ccc(cc1)OC)CC</chem> | $\begin{matrix} \text{HC} & \text{---} & \text{CH} \\ & & \\ \text{---CH}_2 & \text{---C} & \text{---C} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \end{matrix}$ | " |
| 10. | 57 <chem>CCN(CC(=O)c1ccc(cc1)OC)CC</chem> | -C ₂ H ₅ | " |
| | 58 <chem>CCN(CC(=O)c1ccc(cc1)OC)CC</chem> | $\begin{matrix} & \text{CO-CH}_2 \\ & \\ \text{---CH}_2 & \text{---CH}_2 & \text{N} \\ & \\ & \text{CO-CH}_2 \end{matrix}$ | " |
| 15. | 59 <chem>CCN(CC(=O)c1ccc(cc1)OC)CC</chem> | -CH ₂ -  | " |
| | 60 <chem>CCN(CC(=O)c1ccc(cc1)OC)CC</chem> | -C ₂ H ₄ -  | " |
| 20. | 61 <chem>CCN(CC(=O)c1ccc(cc1)OC)CC</chem> | -CH=CH ₂ | " |
| | 62 <chem>CCN(CC(=O)c1ccc(cc1)OC)CC</chem> | -C ₂ H ₄ CN | " |
| 25. | 63 <chem>CCN(CC(=O)c1ccc(cc1)OC)CC</chem> | -C ₄ H ₉ | " |

| | R ₁ R ₂ | R ₃ | Mattiz |
|----|---|----------------|-----------|
| 54 |  | -CN | amariillo |
| 55 | -C ² H ⁴ OCH ₃ | " | " |
| 56 | -OH ₃ | " | " |
| 57 | " | " | " |
| 58 | " | " | " |
| 59 | " | " | " |
| 60 | " | " | " |
| 61 | -CH ² CONHCH ₃ | " | " |
| 62 | -C ² H ⁴ OCH ₃ | " | " |
| 63 | -OH ₃ | " | " |

15.

10.

5.

373401

373401

= 135 =



3401

= 136 =


373401



| | D | R ₁ | R ₂ , R ₃ y matiz |
|--------|---|---|--|
| 64 | | -CH ₃ | véase la página siguiente |
| 5. 65 | | -C ₂ H ₄ OH | " |
| 66 | | -C ₃ H ₆ COOC ₂ H ₅ | " |
| 10. 67 | | -C ₃ H ₆ OCH(CH ₃) ₂ | " |
| 15. 68 | | -CH ₃ | " |
| 69 | " | -N(CH ₃) ₂ | " |
| 20. 70 | | | " |
| 71 | " | -NH ₂ | " |
| 25. 72 | | -C ₄ H ₉ | " |

373401



| | R' ₂ | R' ₃ | Matiz | |
|-----|-----------------|---|--|------------|
| | 64 | -CH ₃ | -CN | anaranjado |
| | 65 | " | " | escarlata |
| 5. | 66 | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | " | rojo |
| | 67 | -CH ₂ CN | " | anaranjado |
| | 68 | -CH ₃ | -SO ₂ -  | amarillo |
| 10. | 69 | " | " | " |
| | 70 | -C ₃ H ₇ | -SO ₂ CH ₃ | anaranjado |
| | 71 | " | " | " |
| 15. | 72 | -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | -SO ₂ N(CH ₃) ₂ | amarillo |

| | R ₁ ² | R ₁ ³ | Matiz |
|----|---|-----------------------------|------------|
| 73 | <chem>-C2H4OC2H5</chem> | <chem>-SO2N(CH3)2</chem> | amarillo |
| 74 | <chem>C1=CC=CC=C1</chem> | <chem>-SO2N(C4H9)2</chem> | amaranjado |
| 75 | <chem>-CH2CN</chem> | <chem>-SO2N</chem> | " |
| 76 | <chem>-Iso-C4H9</chem> | <chem>-COOC2H5</chem> | amarillo |
| 77 | <chem>-C2H4</chem> | <chem>-CON(CH3)2</chem> | " |
| 78 | <chem>-CH2COOC2H5</chem> | <chem>-SO2-CH3</chem> | " |
| 79 | <chem>-CH2CONH</chem> <chem>HC2H5</chem> <chem>HC2H5</chem> | <chem>-SO2C2H5</chem> | " |
| 80 | <chem>-C2H4O</chem> | <chem>-CN</chem> | " |
| 81 | <chem>-C2H4CON(CH3)2</chem> | <chem>-SO2-Cl</chem> | " |
| 82 | <chem>C1=CC=CC=C1N</chem> | <chem>-CN</chem> | " |
| 83 | <chem>C1=CC=CC=C1S</chem> | " | " |

20.

15.

10.

5.

373401



| | R ₁ | R ₂ | |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|----|
| amaryllo | <chem>C1=CC=CC=C1C(=O)O</chem> | <chem>CO</chem> | 84 |
| " | CN | <chem>OC1=CC=CC=C1S1</chem> | 85 |
| " | " | <chem>OC1=CC=CC=C1O1</chem> | 86 |
| " | C=O | <chem>OC1=CC=CC=C1N1</chem> | 87 |
| " | C=O | <chem>OC1=CC=CC=C1NC1=O</chem> | 88 |
| " | C(=O)O | <chem>OC1=CC=CC=C1NC1=O</chem> | 89 |
| " | <chem>OS(=O)(=O)C</chem> | <chem>OC1=CC=CC=C1NC1=O</chem> | 90 |
| " | " | <chem>OC1=CC=CC=C1NC1=O</chem> | 91 |
| " | CN | <chem>OC1=CC=CC=C1NC1=O</chem> | 92 |
| " | " | <chem>OC1=CC=CC=C1NC1=O</chem> | 93 |
| " | " | <chem>OC1=CC=CC=C1NC1=O</chem> | 94 |

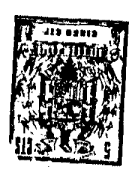
25.

20.

15.

10.

5.



= 141 =

373401

373401



5.

10.


15.

20.

| | D | R ₁ ' | R ₂ ', R ₃ ' y matiz |
|-----|---|---|---|
| 95 | | $-C_2H_4N(C_2H_5)_2$ | véase la página siguiente |
| 96 | | $-C_2H_4N(C_3H_7)_2$ | " |
| 97 | | $-C_3H_6N(CH_3)_2$ | " |
| 98 | | $-C_3H_6NH_2$ | " |
| 99 | | " | " |
| 100 | | $-C_2H_4NHCH(CH_3)_2$ | " |
| 101 | | $-C_2H_4N \begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ H & O \end{matrix}$ | " |
| 102 | | $-(CH_2)_6NH_2$ | " |
| 103 | | $-C_2H_4-N \begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ H & NH \end{matrix}$ | " |

373401



| | R'_2 | R'_3 | Matiz |
|-----|---|--------|------------|
| | -CH ₃ | -CN | amarillo |
| | " | " | " |
| 5. | -iso-C ₄ H ₉ | " | anaranjado |
| | " | " | " |
| |  | " | amarillo |
| 10. | " | " | " |
| | -C ₂ H ₄ OC ₃ H ₇ | " | " |
| | " | " | " |
| 15. | -CH ₂ CONHCH ₃ | " | " |

373401



| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y metiz ³ |
|-----|---|--|---|
| | | $-C_2H_4N(CH_3)_2$ | véase la página siguiente |
| 5. | | $-C_3H_6N(C_2H_4OH)_2$ | " |
| | | $-C_2H_4NHCH(CH_3)_2$ | " |
| 10. | | $-N(CH_2)_6N-CH_3$ | " |
| | | $-(CH_2)_6NH_2$ | " |
| 15. | | $-C_2H_4N(CH_3)_2$ | " |
| | | " | " |
| 20. | | " | " |
| | | $-CH_2CH_2N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2-OCH_3$ $CH_3SO_3^-$ | " |
| | | $-CH_2CH_2N^+(CH_2)_6$ $C_6H_5SO_3^-$ | " |
| 25. | | $-CH_2CH_2N^+(C_2H_5)_3$ $C_2H_5SO_4^-$ | " |

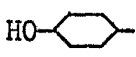
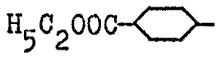

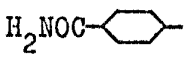
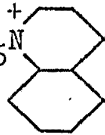
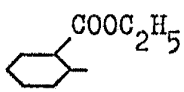
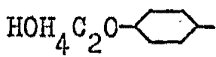
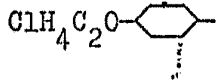
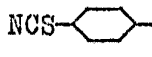

373401



| | R ₁ ' | R ₂ ' | Matiz |
|-----|------------------|------------------|------------|
| | -CH ₃ | -CN | amarillo |
| | " | " | anaranjado |
| 5. | " | " | amarillo |
| | " | " | " |
| | " | " | anaranjado |
| | " | " | amarillo |
| 10. | " | " | rojo |
| | " | " | anaranjado |
| | " | " | amarillo |
| | " | " | " |
| 20. | " | " | " |

373401




| | D | R ₁ ⁺ | R ₂ ⁺ , R ₃ ⁺ y matiz |
|-----|---|--|--|
| | 124  | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ véase la página siguiente |
| 5. | 125  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ CH_2  | Cl^- " |
| 10. | 126  | $-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$  | $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ " |
| | 127  | $-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ C_4H_9 | Br^- " |
| 15. | 128  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{H})$ CH_3 | CH_3SO_4^- " |
| | 129  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{H})$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ " |
| 20. | 130  | $-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ C_2H_4  | Br^- " |

373401

= 149 =

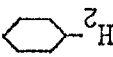
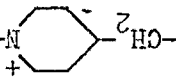


| | R'_2 | R'_3 | Matiz | |
|-----|--------|---|--------------|------------|
| | 124 | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CN}$ | anaranjado |
| | 125 | $-\text{iso-C}_3\text{H}_7$ | " | amarillo |
| 5. | 126 | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ | " | " |
| | 127 | " | " | " |
| | 128 |  | " | anaranjado |
| | 129 | " | " | " |
| 10. | 130 | " | " | amarillo |



373401

| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matriz |
|-----|-----|--|---|
| | 131 | $-C_2H_4^+N(CH_3)_3$ $CH_3SO_4^-$ | véase la página siguiente |
| 5. | 132 | $-C_2H_4$ $CH_3SO_4^-$ | " |
| | 133 | $-C_2H_4$ Br^- | " |
| 10. | 134 | $-C_3H_6^+$ $C_7H_7SO_3^-$ | " |
| 15. | 135 | $-C_2H_4OC_2H_4^+N(CH_3)_3$ $CH_3SO_4^-$ | " |
| | 136 | $-C_2H_4^+N(CH_3)_2$ $CH_3SO_3^-$ OCH_3 | " |
| 20. | 137 | $-C_2H_4^+$ $C_6H_5SO_3^-$ | " |
| 25. | 138 | $-C_2H_4^+N$ $C_7H_7SO_3^-$ | " |

| | R ₁ ² | R ₁ ³ | Materia |
|-----|--|-----------------------------|-----------|
| 131 | -CH ₂ -  | -CN | amortillo |
| 132 | -CH ₂ -  | " | " |
| 133 | -CH ₂ COOCH ₂ H ₅ | " | " |
| 134 | " | " | " |
| 135 | -CH ₂ CONHCH ₂ HOHNO ₂ | " | " |
| 136 | -CH ₂ CN | " | " |
| 137 | -C ² H ₄ OH | " | " |
| 138 | " | " | " |

10.

5.

373401

= 151 =



373401

= 153 =



| | R' ₂ | R' ₃ | Matiz |
|-----|---|-----------------|------------|
| | $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{C} - \\ \quad \quad \text{S} \end{array}$ | -CN | anaranjado |
| 5. | -CH ₃ | " | amarillo |
| | " | " | " |
| | " | " | " |
| | $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{C} - \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ | " | anaranjado |
| 10. | -CH ₃ | " | amarillo |
| | " | " | amarillo |



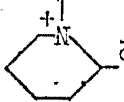

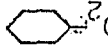
5.

10.

15.

20.

| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y "matiz" |
|-----|-------------------------------|---|--|
| 146 | <chem>CC(=O)c1ccc(cc1)</chem> | $ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}_3\text{H}_6\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} $ $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ | véase la página siguiente |
| 147 | <chem>N#Cc1ccc(Cl)cc1</chem> | $ \begin{array}{c} + \\ -\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $ | " |
| 148 | <chem>c1ccc(cc1)</chem> | $-\text{C}_2\text{H}_5$ | " |
| 149 | " | $ \begin{array}{c} + \\ -\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{SO}_4^- \end{array} $ | " |
| 150 | <chem>Cc1ccc(cc1)</chem> | $-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | " |
| 151 | " | $ \begin{array}{c} + \\ -\text{C}_2\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{Cl}^- \end{array} $ | " |
| 152 | <chem>CCOC1=CC=CC=C1</chem> | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | " |
| 153 | " | $ \begin{array}{c} + \\ -\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{J}^- \end{array} $ | " |
| 154 | <chem>Clc1ccc(cc1)</chem> | $ \begin{array}{c} + \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{SO}_4^- \end{array} $ | " |

| | | | | | |
|--|--|--|-----|--|--|
| | | | 146 | -CH ₃ | |
| | | | 147 | " | |
| | | | 148 | -CH ₂ -  -CH ₂ SO ₃ ⁻ | |
| | | | 149 | -SO ₃ H ₇ | |
| | | | 150 | -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | |
| | | | 151 |  | |
| | | | 152 | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | |
| | | | 153 | -CH ₂ CONHC ₂ H ₅ | |
| | | | 154 | -C ₂ H ₄ CN | |
| | | | 155 | -COOH ₃ | |
| | | | 156 | -CONHC ₂ H ₅ | |
| | | | 157 | -SO ₂ C ₂ H ₅ | |
| | | | 158 | -COOC ₂ H ₅ | |
| | | | 159 | -SO ₂ N(CH ₃) ₂ | |
| | | | 160 |  | |
| | | | 161 | -CN | |
| | | | 162 | | |
| | | | 163 | | |
| | | | 164 | | |
| | | | 165 | | |
| | | | 166 | | |
| | | | 167 | | |
| | | | 168 | | |
| | | | 169 | | |
| | | | 170 | | |
| | | | 171 | | |
| | | | 172 | | |
| | | | 173 | | |
| | | | 174 | | |
| | | | 175 | | |
| | | | 176 | | |
| | | | 177 | | |
| | | | 178 | | |
| | | | 179 | | |
| | | | 180 | | |
| | | | 181 | | |
| | | | 182 | | |
| | | | 183 | | |
| | | | 184 | | |
| | | | 185 | | |
| | | | 186 | | |
| | | | 187 | | |
| | | | 188 | | |
| | | | 189 | | |
| | | | 190 | | |
| | | | 191 | | |
| | | | 192 | | |
| | | | 193 | | |
| | | | 194 | | |
| | | | 195 | | |
| | | | 196 | | |
| | | | 197 | | |
| | | | 198 | | |
| | | | 199 | | |
| | | | 200 | | |

15.

10.

5.



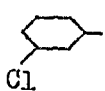
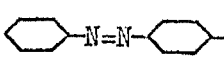
373401

= 155 =

373401

= 156 =





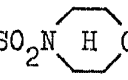
| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y R' ₄ | |
|---------|---|---------------------------------------|--|--------------|
| 155 |  | $-C_2H_4NH_2$ | véase la página si- guiente | |
| 5. 156 |  | $-C_2H_4N^+(C_2H_5)_2$ CH_3 | | $CH_3SO_4^-$ |
| 10. 157 | " | $-C_2H_4N^+H$ CH_3 | | $CH_3SO_4^-$ |

373401

= 157 =



5.

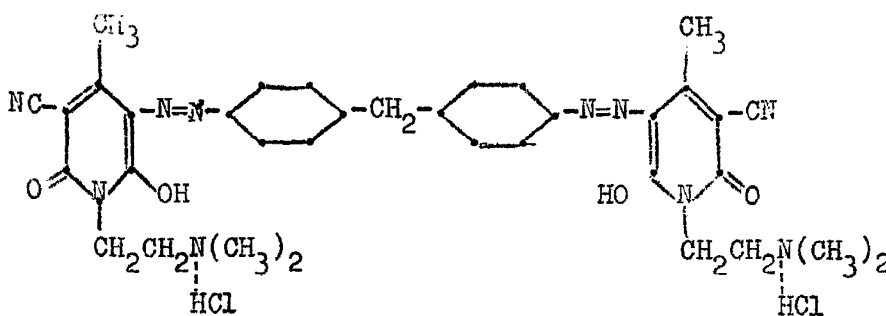
| | R_2^1 | R_3^1 | Notia |
|-----|--|---|------------|
| 155 | $-C_4H_9$ | $-SO_2$ -  - CH_3 | amarillo |
| 156 | $-C_2H_4OH$ | $-CONHC_2H_4OH$ | anaranjado |
| 157 | $-CH_2$ -  | $-SO_2N$  | " |

373401

= 158 =

EJEMPLO 13

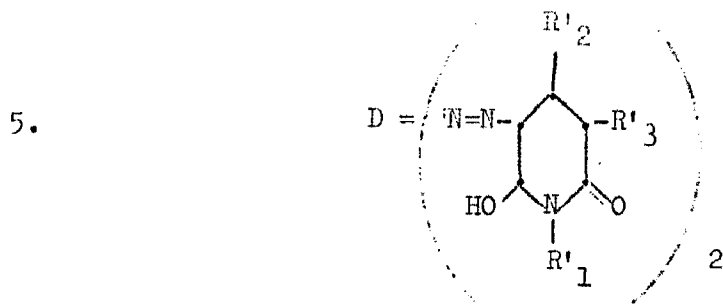
- Se disuelven en 58 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y 400 volúmenes de agua 19,8 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano. Se diazoa la solución a temperatura de 0 a 5° por adición de 50 volúmenes de nitrato sódico 4-n y se añade la solución diazoica a una solución de 47 partes de 3-ciano-5-hidroxi-4-metil-1-beta-dimetilaminoetil-2-piridona en 300 partes de agua, a temperatura de 0 a 5°. Terminada la copulación, se precipita el colorante por adición de sal, se le separa por filtración, se le vuelve a disolver en agua caliente y, después de filtrar la solución, se le precipita del filtrado por salificación. El colorante precipitado se separa por filtración y se seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos de excelentes propiedades de solidez. Corresponde a la fórmula



373401 = 159 =



Por el mismo procedimiento se obtienen colorantes de la fórmula



donde

10. D, R₁, R₂ y R₃ tienen el significado que se expone en la tabla que sigue.

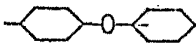
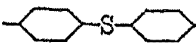
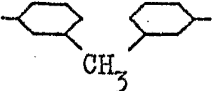
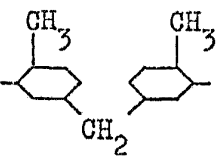
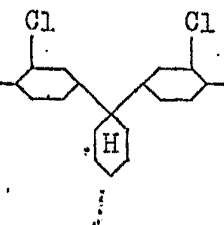
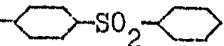
Los matices indicados en dicha tabla se obtienen sobre fibras de poliacrilonitrilo.

373401

= 160 =




TABLA B

| | D | R ¹ ₁ | R ² ₂ , R ³ ₃ y matriz |
|-----|---|--------------------------------|---|
| 5. | 1  | $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ | véase la Página siguiente |
| | 2  | $-C_2H_4NH_2$ | " |
| 10. | 3  | $-(CH_2)_6NH_2$ | " |
| 15. | 4  | $-C_2H_4N(C_2H_5)_2$ | " |
| 20. | 5  | $-C_2H_4^+N(CH_3)$ Cl^- | " |
| | 6  | $-C_2H_4^+N(CH_3)_3$ Cl^- | " |

373401 = 161 =



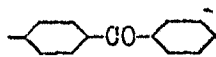
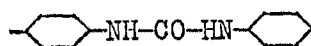

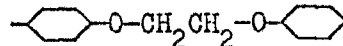
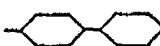
TABLA B

| | R'_2 | R'_3 | Matiz |
|-----|--|---|----------|
| | 1 -iso-C ₃ H ₇ | -SO ₂ N(CH ₃) ₂ | amarillo |
| 5. | 2 -C ₄ H ₉ | -SO ₂ CH ₃ | " |
| | 3 -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | -COO-C ₂ H ₅ | " |
| 10. | 4 -C ₂ H ₄ OH | -CN | " |
| | 5 -CH ₃ | -CN | " |
| 15. | 6 -H ₂ C-  | -COCH ₃ | " |

373401

= 162 =



| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matriz |
|-----|--|---|---|
| 5. | 7  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$ | véase la página siguiente |
| | 8  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  CH_3SO_3^- | " |
| 10. | 9  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | " |
| 15. | 10  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | " |

373401



| | R' ₂ | R' ₃ | Matiz |
|-----|---|--|-----------|
| | | -CN | amarillo |
| 5. | | -CN | " |
| | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | -SO ₂ C ₂ H ₅ | " |
| 10. | -CH ₃ | -CONH ₂ | escarlata |

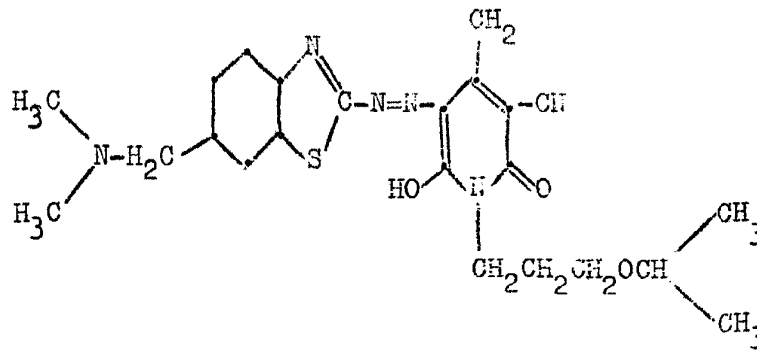
373401



EJEMPLO 14

- Se disuelven en 50 volúmenes de ácido fosfórico 4,14 partes de 6-dimetilaminometil-2-aminobenzotiazol. A -5º, se introducen 1,5 partes de nitrito sódico y a continuación se agita la solución durante 3 horas.
5. Se añaden 1,5 partes de urea y la solución diazoica resultante se agrega a una solución de 5 partes de 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-isopropoxipropil-2-piridina en 100 partes de alcohol. Terminada la copulación, se neutraliza la mezcla
10. de copulación con solución de hidróxido sódico, se separa por filtración el colorante precipitado y se le lava con un poco de agua fría. El colorante corresponde a la fórmula

15.



373401

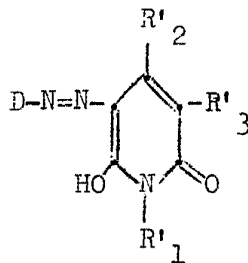
= 165 =



y tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices anaranjados de muy buena solidez a la luz.

Por el mismo procedimiento se obtienen colorantes de la fórmula

5.



10.

en la que

D, R'1, R'2 y R'3 tienen el significado que se expone en la tabla que sigue.

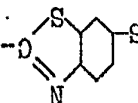
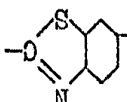
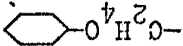
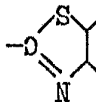
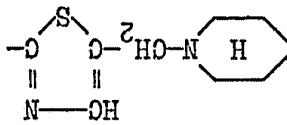
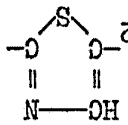
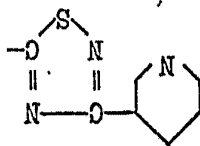
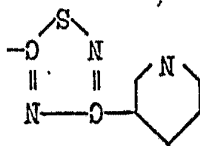
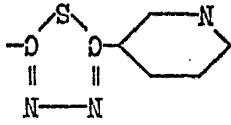
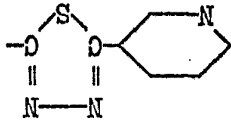
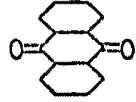
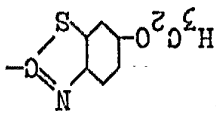
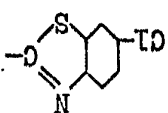
Estos colorantes tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con los matices que se indican en la última

15.

columna de la tabla.

373401



| R ¹ , R ² , R ³ Vase la pafina st gup ente | R ¹ | D |
|--|---|---|
| R ¹ , R ² , R ³ | R ¹ | D |
| " " | -C ² H ⁶ OCH ³ | 1 (C ² H ⁵) ² -N-C ² H ⁴ HNO ² S-  |
| " " | -CH(CH ³) ² | 2 (CH ³) ² -N-(CH ²) ³ HNO ² -  |
| " " | -C ² H ⁴ O-  | 3 (C ² H ⁵) ² -N-C ² H ⁴ OOC-  |
| " " | -NHCOCH ² CH ² CN | 4  -N-CH ² -C-  |
| " " | -C ³ H ⁶ OH | 5  -N-C-  |
| " " | -C ² H ⁴ OH | 6  -N-C-  |
| " " | -C ² H ⁴ N(CH ³) ² | 7  |
| " " | -CH ² CH ² N(CH ³) ² | 8  -O-C ² H ² |
| " " | " " | 9  |

25.

20.

15.

10.

5.

373401

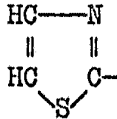
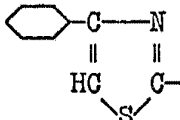
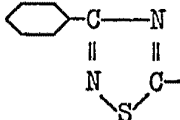
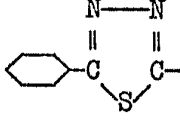
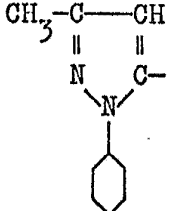
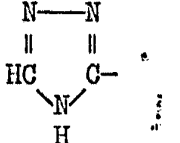
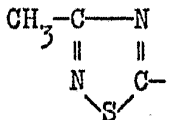
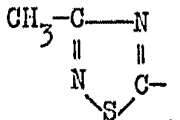
= 167 =

TABLA C



| | R'_2 | R'_3 | Matiz | |
|-----|--------|------------------------------------|--------------|------------|
| | 1 | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CN}$ | anaranjado |
| 5. | 2 | " | " | " |
| | 3 | " | " | " |
| | 4 | " | " | escarlata |
| 10. | 5 | $-\text{siO}-\text{C}_4\text{H}_9$ | " | amarillo |
| | 6 | " | " | " |
| | 7 | " | " | anaranjado |
| 15. | 8 | " | " | " |
| | 9 | " | " | " |



| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matriz |
|-----|--|---|---|
| | 10  | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | véase la página siguiente |
| 5. | 11  | " | " |
| 10. | 12  | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | " |
| | 13  | " | " |
| 15. | 14  | $-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ | " |
| 20. | 15  | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ | " |
| 25. | 16  | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_3\text{SO}_4^-$ | " |
| | 17  | " | " |

373401




| | R ₂ ' | R ₃ ' | Matiz |
|-----|---|------------------|------------|
| | | -CN | anaranjado |
| | " | " | " |
| 5. | -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | " | " |
| | " | " | " |
| | " | " | amarillo |
| 10. | " | " | " |
| | -C ₂ H ₄ | " | anaranjado |
| 15. | $ \begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} $ | " | " |

573401

= 171 =

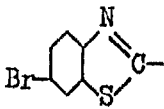
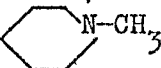
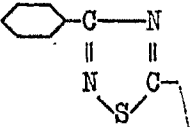
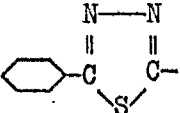


| | R'_2 | R'_3 | Matiz |
|-----|--------|---|------------|
| 5. | 18 | $-\text{CH}_3$ | amarillo |
| | 19 | " | " |
| | 20 | " | " |
| | 21 | " | " |
| | 22 | " | " |
| 10. | 23 | " | " |
| | 24 | $-\text{iso-C}_3\text{H}_7$ | anaranjado |
| 15. | 25 |  | " |
| | 26 | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ | " |

373401

= 172 =




| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|-----------|---|--|--|
| 27 |  | C_2H_4  $CH_3SO_4^-$ | véase la página siguiente |
| 5. 28 |  | $C_3H_6N(CH_3)_2$ | " |
| 10. 29 |  | $C_3H_6N(CH_3)_3$ $CH_3SO_4^-$ | " |

373401



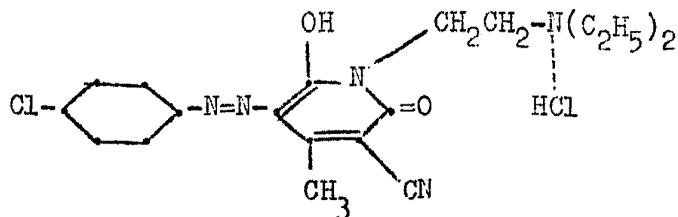
5.

| | R' ₂ | R' ₃ | Matiz |
|----|---|------------------------------------|------------|
| 27 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  | $-\text{CONHCH}_3$ | anaranjado |
| 28 | $-\text{C}_4\text{H}_9$ | $-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | " |
| 29 | $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \end{array}$ | $-\text{COCH}_3$ | " |

EJEMPLO 15

- Se disuelven en 34 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y 400 partes de agua 12,75 partes de p-cloroanilina y se diazoa la solución, a 0-5°, por
5. adición de 25 volúmenes de solución 4-n de nitrilo sódico. Se agrega la solución diazoica, a 0-5°, a una solución de 25,9 partes de 3-ciano-6-hidroxi-4-metil-1-beta-dietilaminoetil-2-piridona en 50 partes de agua y, terminada la copulación, se precipita el colorante por adición
10. de s₂. Se separa el colorante por filtración, se le vuelve a disolver en agua caliente, y después de filtrar la solución, se le precipita del filtrado por salificación. El colorante precipitado se separa por filtración y se seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos de excelentes propiedades
15. de solidez. Corresponde a la fórmula

20.



373401 = 175 =



EJEMPLO 16

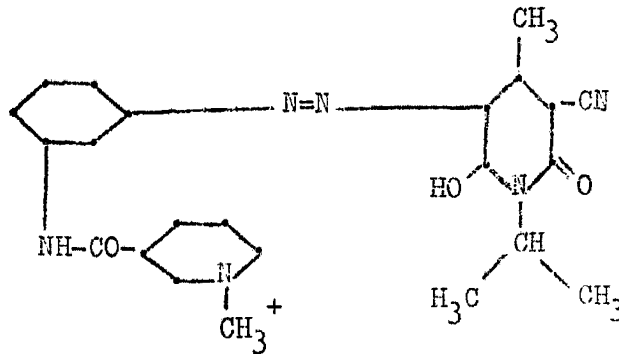
- Se trituran 6,29 partes de 3-nicotinoilamino-anilina con 12 volúmenes de ácido clorhídrico y se diluye la mezcla con 120 partes de agua helada. Se diazoa la solución, a temperatura de 0 a 5°, por adición de 7,5 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y, a temperatura de 0 a 5°, se agrega la solución diazoica a una solución de 5,76 partes de 6-hidroxi-3-ciano-4-metil-N-isopropil-2-piridona en 120 partes de alcohol. Añadiendo solución de acetato sódico se ajusta a neutralidad con la mezcla de copulación, se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con agua y se le seca.

- 5 partes del colorante obtenido antes se calientan a temperatura de 90 a 95° con 40 partes de sulfato de dimetilo, durante 3 horas. Después del enfriamiento, se vierte la mezcla reaccional en 200 partes de solución de cloruro sódico al 10 %, se precipita el colorante por adición de cloruro de zinc, se le separa por filtración, se le vuelve a disolver en agua caliente y, después de filtrar la solución, se le precipita del filtrado por salificación. El colorante precipitado, de la fórmula

373401



5.



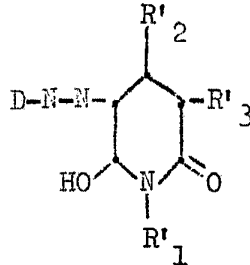
ZnCl

10.

se separa por filtración y se seca. Este colorante tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices amarillos de excelentes propiedades de solidez.

Si, siguiendo las indicaciones de este ejemplo, se hacen reaccionar colorantes de la fórmula

15.



20.

para los cuales puede verse en la tabla que sigue el significado de los diversos símbolos) con los agentes de cuaternización indicados en la columna Q de dicha tabla, se obtienen colorantes que tiñen las fibras de poliacrilonitrilo con los matices que se indican.

373401

=177 =




TABLA D

| | D | R' ₁ | Q, R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|-----|---|---|---|
| 5. | 1 | -C ₂ H ₅ | véase la página siguiente |
| | 2 | -C ₃ H ₆ OCH ₃ | " |
| 10. | 3 | | " |
| 15. | 4 | -C ₂ H ₄ OH | " |
| 20. | 5 | -CH(CH ₃) ₂ | " |

573401 = 178 =

TABLA D



| | Q | R' ₂ | R' ₃ | Matiz | |
|-----|---|-----------------|---|------------------|------------|
| | 1 | $C_6H_5CH_2Cl$ | $-C_4H_9$ | $-SO_2N(CH_3)_2$ | anaranjado |
| 5. | 2 | HOC_2H_4Cl |  | $-SO_2CH_3$ | amarillo |
| | 3 | $(CH_3)_2SO_4$ | $-C_2H_4OC_3H_7$ | $-COOC_2H_5$ | amarillo |
| 10. | 4 | $(CH_3)_2SO_4$ | $-CH_3$ | $-CN$ | pardo |
| | 5 | $(CH_3)_2SO_4$ | $-CH_3$ | $-CN$ | amarillo |

573401



= 179 =



| | D | R' ₁ | Q, R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|-----|-----------|--|---|
| 5. | <p>6</p> | $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ | <p>véase la página siguiente</p> |
| | <p>7</p> | $-\text{CH}_3$ | " |
| 10. | <p>8</p> | $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | " |
| 15. | <p>9</p> | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCO}$ | " |
| 20. | <p>10</p> | $-\text{NHCO}$ | " |



373401

| | Q | R' ₂ | R' ₃ | Matiz | |
|-----|----|---|---|---|----------|
| | 6 | (C ₂ H ₅) ₂ SO ₄ | -CH ₂ CH ₂ -  | -CONHCH ₃ | pardo |
| 5. | 7 | (C ₂ H ₅) ₂ SO ₄ | $ \begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \text{S} \end{array} $ | -COCH ₃ | " |
| | 8 | (C ₂ H ₅) ₂ SO ₄ | -iso-C ₃ H ₇ | -SO ₂ N  O | amarillo |
| 10. | 9 | CH ₃ J | -CH ₃ | -CN | " |
| | 10 | C ₄ H ₉ Br | -CH ₃ | -CN | " |

373401



Se obtienen colorantes de propiedades igualmente buenas si se cuaternizan los colorantes reseñados en las tablas A (nº 48 a 67 y 86 a 120), B (nº 1 a 4) y C (nº 1 a 15) con uno de los agentes de cuaternización:

5. siguientes:

sulfato de dimetilo,

sulfato de dietilo,

yoduro de etilo,

cloruro de bencilo,

10. 2-cloroetanol,

éster etílico de ácido cloropropiónico,

amida de ácido 2-bromopropiónico,

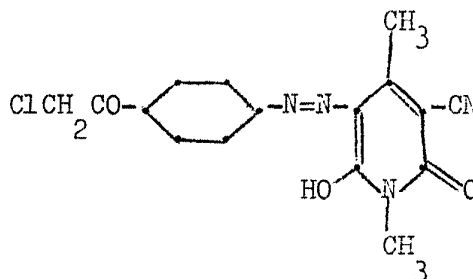
éster metílico de ácido toluensulfónico o

bromuro de butilo.

15. EJEMPLO 17

Se agitan a unos 20 a 25º, durante 20 horas, 17,2 partes del compuesto de la fórmula

20.



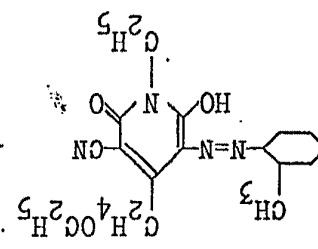
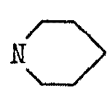
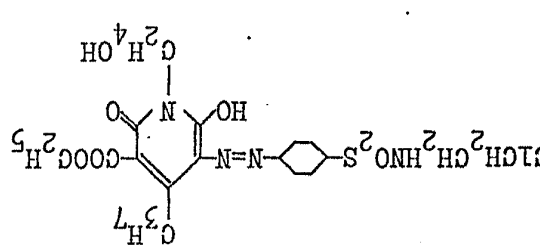
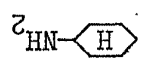
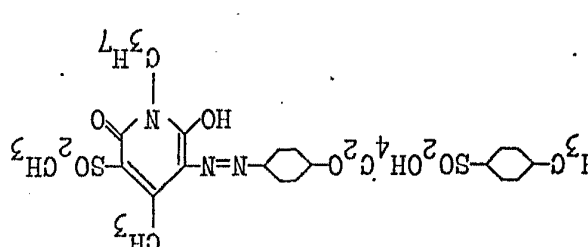
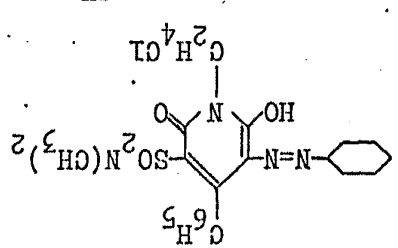
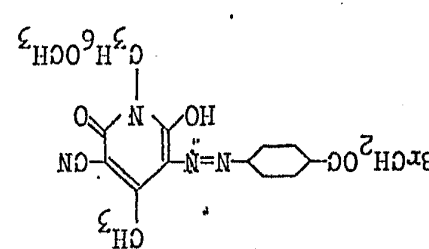
373401



con 33 partes de solución acuosa al 40% de trimetila-
mina y 20 partes de agua y a continuación se calienta
la mezcla a temperatura de 60 a 65° durante unas 6 horas.

5. A continuación se enfría la mezcla y se le añaden 500 partes de agua y ácido clorhídrico hasta reacción debilmente ácida. Después se calienta la mezcla, se la filtra en caliente, se trata el filtrado con cloruro sódico y se separa por filtración el colorante precipitado. Este colorante es idéntico al obtenido según el Ejemplo 12.

10. Si se condensan los colorantes reseñados en la columna I de la tabla que sigue con las aminas reseñadas en la columna II, se obtienen colorantes que tienen las fibras de poliacrilonitrilo con los matices indicados en la columna III

| | | | |
|----------|---|--|---|
| III | II | I | |
| amrillio | $(C_2H_5)_3N$ |  | 1 |
| " |  |  | 2 |
| " |  |  | 3 |
| " | $(CH_3)_3N$ |  | 4 |
| " | $H_2N-N(CH_3)_2$ |  | 5 |

5.
10.
15.
20.

TABLA E

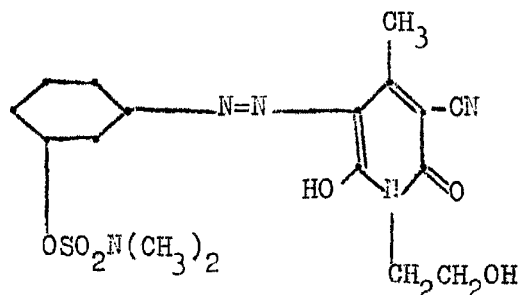
373401 = 183 =



EJEMPLO 18

- Se disuelven en 34 partes de ácido clorhídrico concentrado y 125 partes de agua 21,6 partes de sulfamato de 3-aminofenil-dimetilamina. Se diazoa la solución a temperatura de 0 a 5° por adición de una solución de 7 partes de nitrito sódico en 25 partes de agua y se añade la solución diazoica, a temperatura de 0 a 5°, a una solución de 19,4 partes de 3-ciano-6-hidroxi-4-metil-1-beta hidroxietil-2-piridona en 300 partes de agua. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con solución de acetato sódico y, terminada la copulación, se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con agua y se le seca. El colorante, de la fórmula

15.



20.

tiñe las fibras de seda de acetato y las fibras de políester con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

373401

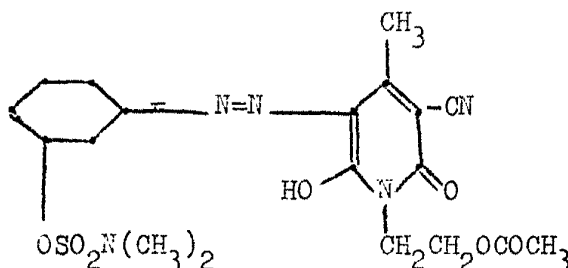
= 1657 =



EJEMPLO 19

Se agitan a 100° durante 3 horas 4,21 partes del colorante que se ha descrito en el Ejemplo 18 con 10 partes de ácido acético glacial y 3 partes de anhídrido acético. Se enfría la mezcla reaccional y se la vierte con agua helada. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con agua y se seca. Este colorante, de la fórmula

10.



15.

tiñe las fibras de poliéster con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

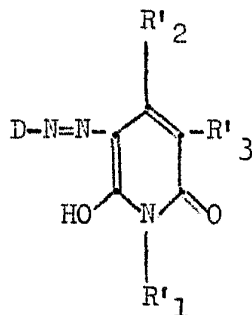
Por el mismo procedimiento se obtienen colorantes de la fórmula

373401

= 186 =



5.



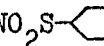
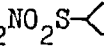
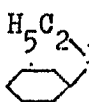
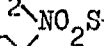



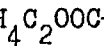




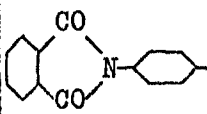

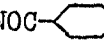
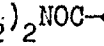
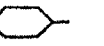



10. (para los cuales puede verse en la tabla que sigue el significado de D, R'₁, R'₂ y R'₃) que tienen las fibras de poliéster con los matices indicados en la última columna de la tabla.

373401



TABLA F

| | D | R ₁ ' | R ₂ ' R ₃ ' y matiz |
|-----|---|---|--|
| 5. | 1 CH_3SO_2 -  | $-\text{C}_4\text{H}_9$ | véase la página siguiente |
| | 2 $\text{H}_2\text{NO}_2\text{S}$ -  | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | |
| | 3 $\text{H}_9\text{C}_4\text{HNO}_2\text{S}$ -  | $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | |
| 10. | 4 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NO}_2\text{S}$ -  | $-\text{n-C}_6\text{H}_{13}$ | " |
| | 5  - NO_2S -  |  | " |
| 15. | 6  $\text{OSO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -  | " |
| | 7 $\text{H}_5\text{C}_2\text{OH}_4\text{C}_2\text{OOC}$ -  | $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -  | " |
| | 8  - CH_2OOC -  | $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -  | " |
| 20. | 9  -  | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ | " |
| 25. | 10 H_3CHNOC -  | $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ | " |
| | 11 $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{NOC}$ -  | $-\text{CH}_2$ - $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ - CH_2OH | " |
| | 12 O_2N -  | $-\text{CH}_2$ - $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ -  | " |

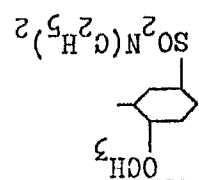
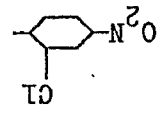
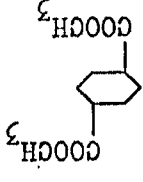
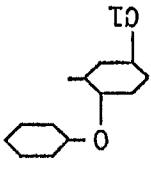
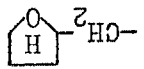
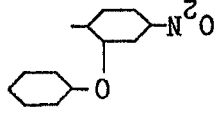
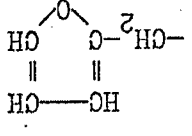
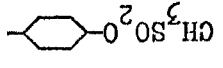
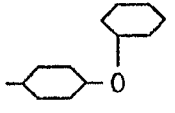
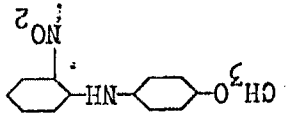
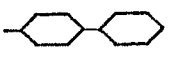
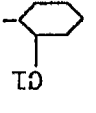
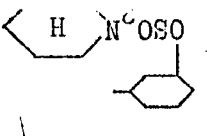
373401

= 188 =



TABLA F

| | R' ₂ | R' ₃ | Matiz |
|-----|------------------|-----------------|--------------------|
| | -CH ₃ | -CN | amarillo |
| 5. | " | " | " |
| | " | " | " |
| | " | " | " |
| | " | " | " |
| | " | " | " |
| 10. | " | " | " |
| | " | " | " |
| | " | " | " |
| | " | " | amarillo rojizo |
| 15. | " | " | amarillo |
| | " | " | " |
| | " | " | " |

| | | |
|---|---|---|
| R ₁ , R ₂ , R ₃ y matiz | R ₁ | D |
| vease la patina siguente | -(CH ₂) ₃ OCH(CH ₂) ₂ |  |
| " | -(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₃ H |  |
| " | -(CH ₂) ₄ O- |  |
| " | -(CH ₂) ₄ S- |  |
| " |  |  |
| " |  |  |
| " | -CH ₂ CH ₂ CN |  |
| " | -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ CN |  |
| " | -C ₂ H ₄ OCOC ₂ H ₇ |  |
| " | -C ₂ H ₄ OCOC ₂ GN |  |
| " | -C ₂ H ₆ OCOC ₂ OCH ₃ |  |

25.
20.
15.
10.
5.

373401

= 189 =



373401



| | R ₂ ¹ | R ₃ ¹ | Maticz | |
|-----|-----------------------------|-----------------------------|--------|----------|
| | 13 | -CH ₃ | -CN | amarillo |
| | 14 | " | " | " |
| 5. | 15 | " | " | " |
| | 16 | " | " | " |
| | 17 | " | " | " |
| | 18 | " | " | " |
| 10. | 19 | " | " | " |
| | 20 | " | " | rojo |
| | 21 | " | " | amarillo |
| | 22 | " | " | " |
| 15. | 23 | " | " | " |

| | | | |
|--|--|---|----------------------|
| R ¹ , R ² , R ³ y matriz | R ¹ | D | |
| véase la pagina siguiente | <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> | <chem>CH3COHN-C6H10</chem> <chem>Cl-C6H10</chem> <chem>Cl-C6H10</chem> <chem>Cl-C6H10</chem> | 24 25 26 27 |
| " | <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> | <chem>Cl-C6H10</chem> <chem>Cl-C6H10</chem> | 28 29 |
| " | <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> | <chem>Cl-C6H10</chem> <chem>Cl-C6H10</chem> | 30 31 |
| " | <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> | <chem>Cl-C6H10</chem> <chem>Cl-C6H10</chem> | 32 33 |
| " | <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> <chem>-C2H4OCOCH2O-C6H10</chem> | <chem>Cl-C6H10</chem> <chem>Cl-C6H10</chem> | 34 35 |

25.

20.

15.

10.

5.

373401

= 191 =




373401

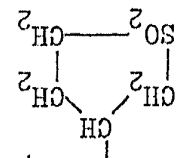
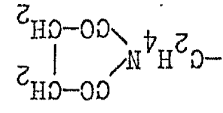
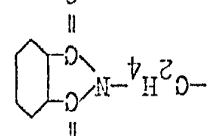


5.

10.

15.

| | R ₂ ¹ | R ₃ ¹ | Mats |
|----|--|-----------------------------|----------|
| 24 | -CH ₃ | -CN | amarillo |
| 25 | " | " | " |
| 26 | " | " | " |
| 27 | " | " | " |
| 28 | " | " | " |
| 29 | " | " | " |
| 30 | " | " | " |
| 31 | " | " | " |
| 32 | " | " | " |
| 33 | " | " | " |
| 34 | -iso-C ₄ H ₉ | " | " |
| 35 | -C ₂ H ₄ -  | " | " |

| | | |
|---|---|---|
| R ¹ , R ² , R ³ , V matiz | R ¹ | D |
| Véase la pagina siguiente | -C ₃ H ₆ COOC ₂ H ₅ | 36 Cl-Cl Cl-CH ₃ |
| " | -C ₂ H ₄ COO- | 37 Cl-Cl Cl-CH ₃ |
| " | -C ₃ H ₆ CONH ₂ | 38 NO ₂ |
| " | -CH ₂ COCH ₃ | 39 Br-Br Br-Br |
| " | -C ₂ H ₄ CO- | 40 HOH ⁴ C ² OOC- |
| " | -C ₂ H ₄ SO ₂ - | 41 Cl |
| " |  | 42 |
| " | -C ₂ H ₄ NHCO- | 44 CH ₃ |
| " |  | 45 Cl-Cl |
| " |  | 46 Cl-Cl |

25.

20.

15.

10.

5.

373401

= 1937 =



373401









| | R ₂ ' | R ₃ ' | Notiz |
|-----|---|------------------|----------|
| | -C ₃ H ₇ | -CN | amarillo |
| | " | " | " |
| 5. | -C ₂ H ₄ OCH ₃ | " | " |
| | " | " | " |
| | -CH ₃ | " | " |
| 10. | " | " | " |
| | " | " | " |
| | " | " | " |
| 15. | " | " | " |
| | -C ₃ H ₇ | " | " |
| | " | " | " |
| 20. | ⋮ | | |

| R ¹ , R ² , R ³ , Y | R ¹ | D |
|--|---|-------------------------------------|
| vasee la pâtime siguiente | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{CH}_3$ | 47 <chem>CH3O-C6H11</chem> |
| " | -CH_3 | 48 <chem>H5C2OH4C2OOC-C6H11</chem> |
| " | <chem>C6H11</chem> | 49 <chem>COC1CCN(C1)C2CCOC2</chem> |
| " | $\text{-C}_2\text{H}_9$ | 50 <chem>O2N-C6H11-Cl</chem> |
| " | $\text{-CH(CH}_3)_2$ | 51 <chem>COOCH3-C6H11-COOCH3</chem> |
| " | $\text{-C}_3\text{H}_6\text{OCH(CH}_3)_2$ | 52 <chem>CH3SO2-C6H11</chem> |
| " | <chem>C6H11-OH</chem> | 53 <chem>Cl-C6H11-Cl</chem> |
| " | $\text{-C}_3\text{H}_6\text{OC}_2\text{H}_5$ | 54 <chem>OC6H5-C6H11</chem> |
| " | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{OH}$ | 55 <chem>O2N-C6H11-CN</chem> |
| " | $\text{-C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_3\text{H}_7$ | 56 <chem>OSO2N(C3H7)2-C6H11</chem> |
| " | $\text{-C}_2\text{H}_5$ | 57 <chem>SO2NH2-C6H11-OC6H5</chem> |

5.
10.
15.
20.

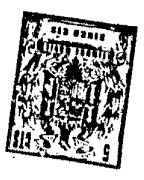
373401



| | R ₁ | R ₂ | |
|----|--|--|-----|
| 47 | -CN |  | |
| 48 |  -SO ₂ | -CH ₃ | 5. |
| 49 | -SO ₂ CH ₃ | -C ₂ H ₅ | 5. |
| 50 | -SO ₂ N(CH ₃) ₂ | -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | |
| 51 | -SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ |  | |
| 52 | -COOC ₂ H ₅ | -iso-C ₄ H ₉ | 10. |
| 53 |  -N-SO ₂ | -CH ₂ CN | |
| 54 | -SO ₂ C ₂ H ₅ | -CH ₂ CONHC ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ | |
| 55 | -CON(CH ₃) ₂ | -C ₂ H ₄ | 15. |
| 56 | -CN |  -C ₂ H ₄ O | |
| 57 | -CN |  -CH ₂ N | |

emari1110

Harfz

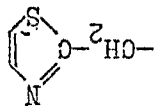
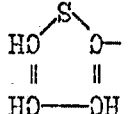
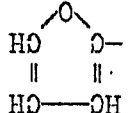
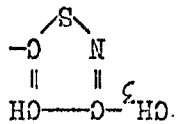


373401

373401



| | D | R ₁ ' | R ₂ ', R ₃ ' y matiz |
|-----|---|--------------------------------------|---|
| | 58 <chem>CC(=O)c1ccc(cc1)</chem> | -CH ₃ | véase la página siguiente |
| 5. | 59 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)C(=O)OCC</chem> | <chem>-CH2-c1ccccc1O</chem> | " |
| | 60 <chem>COc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)[N+](=O)[O-]</chem> | -CH ₃ | " |
| 10. | 61 <chem>OC(=O)Sc1ccc(cc1)</chem> | -CH ₃ | " |
| | 62 <chem>CS(=O)(=O)N(C)C1=CC=CC=C1</chem> | -C ₂ H ₄ OH | " |
| 15. | 63 <chem>OC(=O)Cc1ccc(cc1)</chem> | -NH ₂ | " |
| | 64 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)Cl</chem> | -NHCH ₃ | " |
| 20. | 65 <chem>N#Cc1ccc(cc1)</chem> | -NHC ₄ H ₉ | " |
| | 66 <chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)</chem> | -NHC ₆ H ₁₃ | " |
| 25. | 67 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)Br</chem> | -NHCH(CH ₃) ₂ | " |
| | 68 <chem>COc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem> | -NH-c1ccccc1 | " |
| | 69 <chem>OC(O)CC(=O)Oc1ccc(cc1)</chem> | -NHCH ₂ -c1ccc(cc1) | " |

| | R ¹ R ³ | R ¹ R ² | |
|----------|------------------------------------|--|----|
| OTIIRIIO | -CN |  | 58 |
| " | " |  | 59 |
| " | " |  | 60 |
| " | -CONHCH ₃ | -C ₂ H ₅ | 61 |
| " | -CN |  | 62 |
| " | " | " | 63 |
| " | " | " | 64 |
| " | " | " | 65 |
| " | -ISO-C ₂ H ₅ | " | 66 |
| " | " | " | 67 |
| " | " | " | 68 |
| " | -C ₂ H ₅ | " | 69 |



25.
20.
15.
10.
5.



373401




373401



| | R ₂ ¹ | R ₃ ¹ | Latiz |
|-----|--|--|----------|
| | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ | -C ₃ H ₇ | amarillo |
| | " | -CH ₃ | " |
| 5. | " | " | " |
| | " |  | " |
| | " | " | " |
| 10. | $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ | " | " |
| | -C ₂ H ₄  | " | " |
| 15. | -CH ₃ | " | " |
| | -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | " | " |
| 20. | " | " | " |



373401

| | R_2' | R_3' | Matiz |
|-----|--|--|--------------------|
| | $-C_2H_4OC_2H_5$ |  | amarillo rojizo |
| | $-CH_2-$  | " | amarillo |
| 5. | $-CH_3$ | " | " |
| | " | " | anaranjado |
| | " | " | amarillo |
| 10. | " | " | " |
| | " | " | " |
| | " | " | " |
| 15. | $-CH_3$ | $-SO_2-$  | " |
| | $-iso-C_3H_7$ | $-SO_2C_3H_7$ | " |



373401

| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|-----|---|-------------------------------------|--|
| | | $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | véase la página siguiente |
| 5. | | | " |
| | | $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | " |
| 10. | | | " |
| | | $-\text{NH}_2$ | " |
| 15. | | $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ | " |
| 20. | | | " |

= 205 =

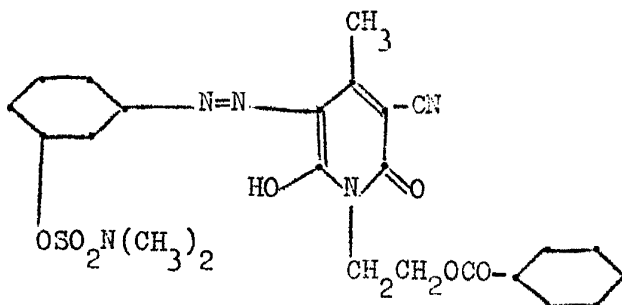


373401

EJEMPLO 20

Se disuelven en 25 partes de piridina seca 4,21 partes del colorante que se ha descrito en el Ejemplo 18. A 15-20°, se instilan 4,2 partes de cloruro de benzoílo, se calienta la mezcla reaccional hasta 80° y se la agita a continuación por tres horas. Luego se la enfría y se la vierte en agua helada. El colorante precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca. Este colorante, de la fórmula

10.



tiñe las fibras de poliéster con matices amarillos de excelentes propiedades de solidez.

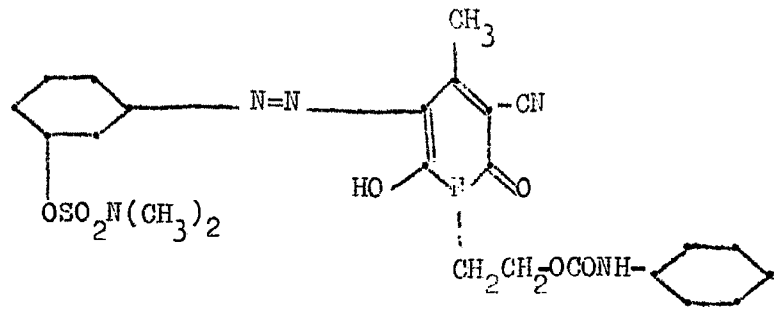
373401



EJEMPLO 21

Se disuelven en caliente 4,21 partes del colorante que se ha descrito en el Ejemplo 18 en 100 partes de clorobenceno. Se instilan, a 100°C, 3,5 partes de isocianato de fenilo, se agita la mezcla a 100° durante 20 horas y luego se la enfría. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con un poco de clorobenceno y se le seca. Este colorante, de la fórmula

10.



15.

tiñe las fibras de poliéster con matices amarillos de excelentes propiedades de solidez.

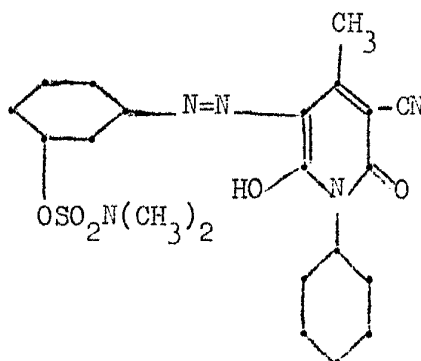
373401



EJEMPLO 22

Se diazoan 21,6 partes de sulfamato de 3-aminofenil-dimetilamina y, 0-5%, se añade la solución diazoica a una solución de 22,6 partes de 3-ciano-6-hidroxi-4-metil-1-fenil-2-piridona en 350 partes de dimetilformamida. Terminada la copulación, se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con agua y se le seca. Este colorante, de la fórmula

10.



15. tiñe las fibras de poliéster con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

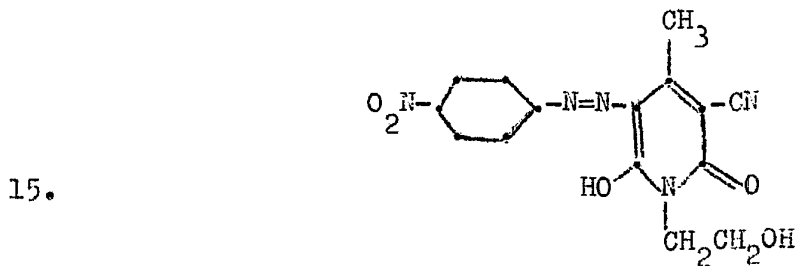
EJEMPLO 23

Se hace una pasta con 13,8 partes de p-

373401



- nitroanilina y 34 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y se la diluye con 400 partes de agua helada. Se diazoa la suspensión, a 0-5º, añadiéndole 25 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y, 0-5º, se
5. agrega la solución diazoica a una solución de 9,4 partes de 3-ciano-6-hidroxi-4-metil-1-beta-hidroxi-etil-2-piridona en 300 partes de agua. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con solución de acetato sódico y, terminada la copulación, se separa
10. por filtración el colorante precipitado, se le lava con agua y se le seca. El colorante, de la fórmula



tiñe las fibras de seda de acetato con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

20. EJEMPLO 24

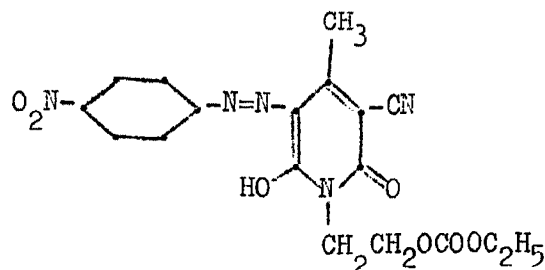
Se disuelven en 50 partes de piridina seca 3,43 partes del colorante que se ha descrito en el Ejemplo 23. A 0-5º, se instilan 3,2 partes de éster etílico



373401

5. de ácido clorofórmico y luego se calienta la mezcla reaccional a 80° y se la agita por una hora. A continuación se enfría la mezcla y se la vierte en agua helada. Se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con agua y se le seca. Este colorante, de la fórmula

10.



tiñe las fibras de poliéster con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

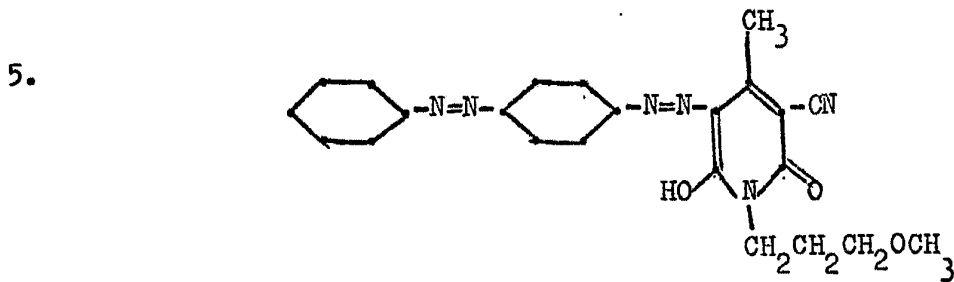
EJEMPLO 25

15. Se disuelven 3,94 partes de 4-aminobenceno en 100 volúmenes de solución al 30 % de ácido 1-naftalinsulfónico. Se enfría la solución hasta temperatura de 0 a 5° y se la diazoa a esta temperatura por adición de 5 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico. La solución diazoica así obtenida se agrega a
20. una solución de 4,44 partes de 3-ciano-6-hidroxi-4-metil-1-(3'-metoxipropil)-2-piridona en 85 partes de alcohol. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad congo

373401

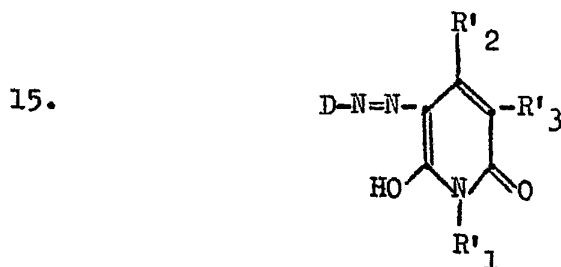


con solución de acetato sódico y, terminada la copulación, se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con agua y se le seca. El colorante, de la fórmula


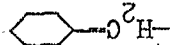
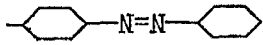
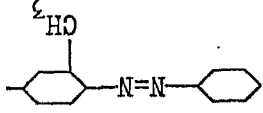
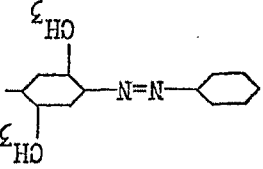
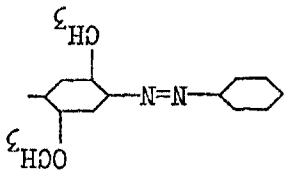
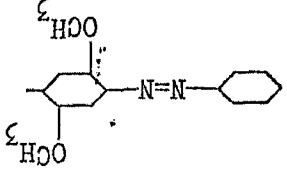
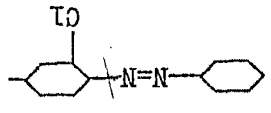


10. tiñe las fibras de poliéster con tonos anaranjados puros, de muy buenas propiedades de solidez.

Por el mismo procedimiento se obtienen colorantes de la fórmula



20. (para los cuales puede verse en la tabla el significado de D, R'1, R'2 y R'3) que tiñen las fibras de poliéster con los matices indicados en la última columna de dicha tabla.

| | | |
|---|----------------|--|
| R ² , R ³ y matriz | R ¹ | <p>Vase la página siguiente</p> <p>" -C²H⁴OCOCH³</p> <p>" -C²H⁴OH</p> <p>" -C²H⁵</p> <p>" </p> <p>" -C²H⁶OCH(CH³)₂</p> <p>" </p> |
| D | | <p>1 </p> <p>2 </p> <p>3 </p> <p>4 </p> <p>5 </p> <p>6 </p> |

20.

15.

10.

5.

373401

= 211 =

TABLA G



373401

TABLA G



| | | 3 | Matiz |
|-----|---|----|--------------------|
| | 1 | CN | anaranjado |
| 5. | 2 | " | " |
| | 3 | " | rojo anaranjado |
| 10. | 4 | " | rojo |
| | 5 | " | " |
| 15. | 6 | " | anaranjado |


373401



| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|-----------|---|-----------------------------|--|
| 7 | | | véase la página siguiente |
| 5. 8 | | | " |
| 10. 9 | | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | " |
| 15. 10 | | | " |
| 20. 11 | | $-\text{C}_4\text{H}_9$ | " |
| 12 | | $-\text{CH}_3$ | " |

373401



| | | R' ₂ | R' ₃ | Matiz |
|-----|-----|---|-----------------|--------------------|
| | 7 | -CH ₃ | -CN | rojo anaranjado |
| 5. | 8 | -iso-C ₃ H ₇ | " | rojo |
| | 9 | " | " | " |
| 10. | 10. | -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | " | " |
| | 11 | " | " | " |
| 15. | 12 |  | " | escarlata |

373401





5.
10.
15.
20.
25.

| | D | R ₁ | R ₂ , R ₃ y matiz |
|----|---|--|--|
| 13 | | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ | véase la página siguiente |
| 14 | | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ | " |
| 15 | | $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$ | " |
| 16 | | $-\text{CH}_3$ | " |
| 17 | | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ | " |
| 18 | | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCO}$ | " |



373401

| | | R' ₂ | R' ₃ | Matiz |
|-----|----|---|-----------------|-----------|
| | 13 |  | -CN | escarlata |
| 5. | 14 | $-C_2H_4$  | " | " |
| | 15 | " | " | " |
| 10. | 16 | $-CH_2COO-C_2H_5$ | " | rojo |
| | 17 | $-C_4H_9$ | " | " |
| 15. | 18 | $-CH_2CN$ | " | rubí |

373401



| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|-----|-----------|---------------------------------------|--|
| 5. | <p>19</p> | $-\text{C}_3\text{H}_6\text{COOCH}_3$ | véase la página siguiente |
| 10. | <p>20</p> | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ | " |
| 15. | <p>21</p> | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | " |
| 20. | <p>22</p> | $-\text{n-C}_3\text{H}_7$ | " |
| | <p>23</p> | $-\text{C}_2\text{H}_4$ | " |

| | | |
|--|--|----------------------------------|
| <p>R¹, R², R³ y mazin</p> | <p>R¹</p> | <p>D</p> |
| <p>Véase la página siguiente</p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> |
| <p>"</p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1S</chem></p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> |
| <p>"</p> | <p><chem>ClC1=CC=CC=C1</chem></p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> |
| <p>"</p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1N(S(=O)(=O)O)C</chem></p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> |
| <p>"</p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1C(=O)O</chem></p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> |
| <p>"</p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> |
| <p>"</p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> |
| <p>"</p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> | <p><chem>CC1=CC=CC=C1</chem></p> |

15.

10.

5.

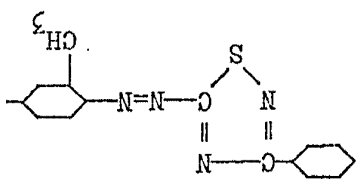
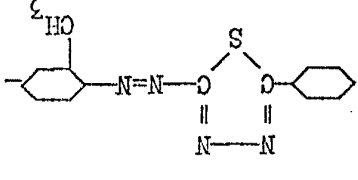
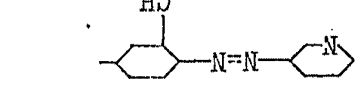
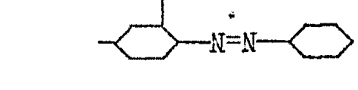

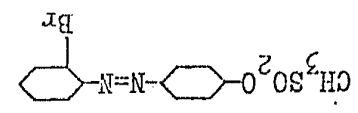


373401

373401



| | R' ₂ | R' ₃ | Matic | |
|-----|-----------------|---------------------------------|-------|-----------|
| | 24 | -CH ₃ | -CN | escarlata |
| 5. | 25 | " | " | morado |
| | 26. | " | " | rojo |
| 10. | 27 | " | " | rubi |
| | 28 | -C ₆ H ₁₃ | " | " |
| 15. | 29 | " | " | " |

| | | |
|---|--|--|
| R ¹ , R ² , R ³ y malla | R ¹ | D |
| vase la página siguiente | -n-C ⁶ H ⁹ ¹³ |  |
| " | -C ² H ⁴ OC ² H ⁴ CN |  |
| " | -C ² H ⁴ OCOC ² H ⁴ COOCH ² |  |
| " | -OH ³ |  |
| " |  |  |

20.
15.
10.
5.


373401

= 221 =





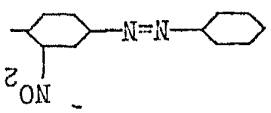
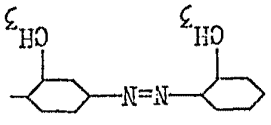
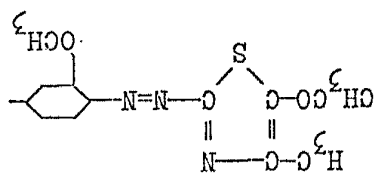
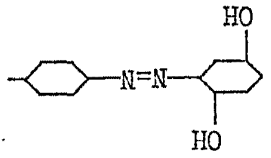
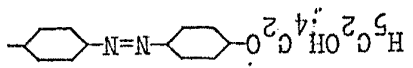
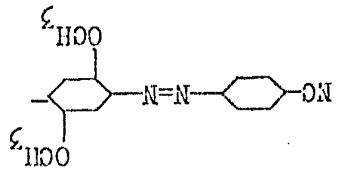
373401

| | R' ₂ | R' ₃ | Matiz. |
|-----|--------------------------------|--|------------|
| | -CH ₃ | -CN | rojo |
| 5. | " | " | " |
| | " | " | anaranjado |
| | " | -SO ₂  | " |
| 10. | -C ₃ H ₇ | -SO ₂ CH ₃ | " |

373401

= 223 =



| R ¹ , R ² , R ³ y matiz | R ¹ | D |
|---|----------------------|--|
| vease la pafina stguntats | $-C^4H^9$ |  |
| " | $-CH(CH_3)_2$ |  |
| " | $-C^3H^6OCH(CH_3)_2$ |  |
| " | $-H^2O$ |  |
| " | $-C^3H^6OC^6H^{11}$ |  |
| " | $-C^2H^4OH$ |  |

20.

15.

10.

5.

40

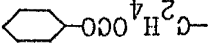
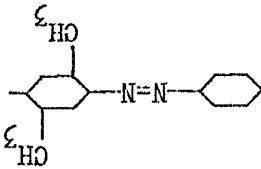
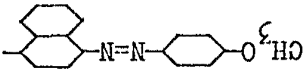
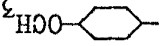
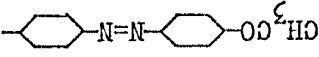
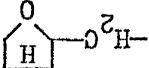
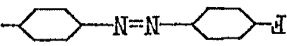
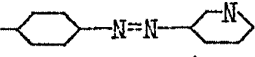
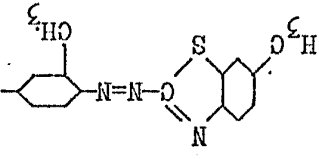
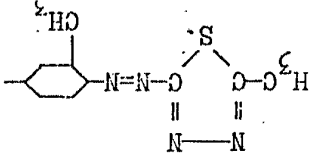
39

38

37

36

35

| | | |
|--|---|---|
| R ¹ , R ² , R ³ y matz | R ¹ | D |
| vase la pagna stien- to | -C ² H ⁴ OCO-  | 41  |
| " | -C ² H ⁵ | 42  |
| " |  -OCH ³ | 43  |
| " |  | 44  |
| " | -C ² H ⁴ NHCOCH ³ | 45  |
| " | -CH ³ | 46  |
| " | -C ² H ⁴ OH | 47  |

15.

10.

5.

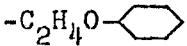
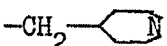
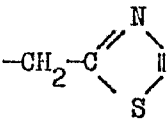
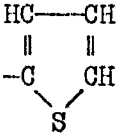
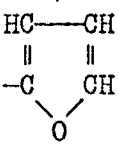
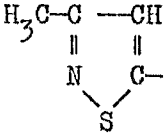
373401

= 225 =





373401

| | R'_2 | R'_3 | Matiz | |
|-----|--------|---|---------------|-------------------------|
| | 41 | $-C_2H_4O-$  | -CN | rojo anaran- jado |
| 5. | 42 | $-CH_2-$  | " | rojo |
| | 43 | $-CH_2-$  | " | anaranja- do |
| 10. | 44 |  | " | " |
| 15. | 45 |  | " | rojo |
| 20. | 46 | -iso- C_3H_7 | $-CONHC_4H_9$ | " |
| | 47 | H_3C-  | -CN | " |



| | | | |
|---|---|--|---|
| <p>Véase la página siguiente</p> | <p>$-(CH_3)_2$</p> <p>$-NH_2$</p> <p>$-NHCOCH_3$</p> <p>$-NHCH_2CH_2OH$</p> | <p><chem>C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=CC=C2</chem></p> <p><chem>C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=C(C=C2)C(=O)O</chem></p> <p><chem>C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=C(C=C2)C(=O)OC</chem></p> <p><chem>C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=C(C=C2)C(=O)O</chem></p> <p><chem>C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=C(C=C2)C(=O)O</chem></p> <p><chem>C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=C(C=C2)C(=O)O</chem></p> | <p>48</p> <p>49</p> <p>50</p> <p>51</p> <p>52</p> <p>53</p> |
| <p>R¹, R², R³ y matriz</p> | <p>R¹</p> | <p>D</p> | <p>5.</p> <p>10.</p> <p>15.</p> <p>20.</p> |



373401



373401

| | | R' ₂ | R' ₃ | Matiz |
|-----|----|--|-----------------|------------|
| | 48 | -CH ₃ | -CN | anaranjado |
| 5. | 49 | " | " | rojo |
| | 50 |  | " | rubi |
| 10. | 51 | -CH ₂ CH ₂ -  | " | rojo |
| | 52 | -C ₂ H ₄ OC ₃ H ₇ | " | " |
| 15. | 53 | " | " | " |




373401

| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz | |
|-----|----|-----------------|--|---|
| 54 | | | véase la página siguiente | |
| 5. | 55 | | -NH(CH ₂) ₅ CH ₃ | " |
| 10. | 56 | | | " |
| 15. | 57 | | -N(CH ₃) ₂ | " |
| 20. | 58 | | -NH ₂ | " |

373401



| | R' ₂ | R' ₃ | Matiz | |
|-----|-----------------|--|--|------------|
| | 54 | -CH ₂ COC ₂ H ₅ | -CN | rojo |
| 5. | 55 | -CH ₃ | " | rubi |
| | 56 | " | " | " |
| 10. | 57 | " | -SO ₂ -  | anaranjado |
| | 58 | -iso-C ₄ H ₉ | -SO ₂ CH ₃ | escarlata |



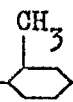



373401



| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|--------|---|-----------------|--|
| 59 | | $-N(C_2H_5)_2$ | véase la página siguiente |
| 5. 60 | | | " |
| 61 | | $-NHCH_2-$ | " |
| 10. 62 | | $-N H SO_2$ | " |
| 15. 63 | | $-NH_2$ | " |
| 20. 64 | | $-N(C_4H_9)_2$ | " |



373401

| | R' ₂ | R' ₃ | Matiz |
|-----|-----------------|---|---|
| | 59 | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2$  | $-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ escarlata |
| 5. | 60 | $-\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7$ | $-\text{O}_2\text{S}$  $-\text{Cl}$ " |
| | 61 | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | $-\text{O}_2\text{S}$  anaranjado |
| 10. | 62 | $-\text{CH}_3$ | $-\text{COO}$  " |
| | 63 | $-\text{C}_3\text{H}_7$ | $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ rojo |
| 15. | 64 |  | $-\text{SO}_2\text{N}$  " |



373401

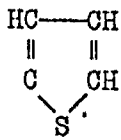
5.

| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|----|---|-----------------|--|
| 65 | | | véase la página siguiente |
| 66 | | | " |

373401



5.

| | R'_2 | R'_3 | Matiz |
|----|--|----------------------------|--------------------|
| 65 | $-\text{CH}_2\text{CN}$ | $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | rojo anaranjado |
| 66 |  | $-\text{CN}$ | anaranjado |

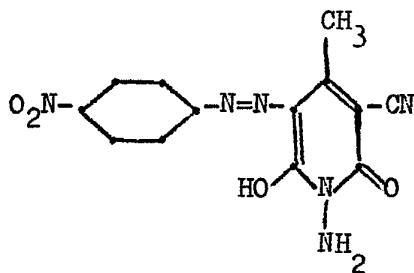
373401



EJEMPLO 26

- Se hace una pasta con 13,8 partes de p-nitroanilina y 34 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y se la diluye con 400 partes de agua helada. Se diazoa esta suspensión, a temperatura de 0 a 5º, añadiéndole 25 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y, a temperatura de 0 a 5º, se añade la solución diazoica a una solución de 18,7 partes de sal sódica de la 3-ciano-6-hidroxi-4-metil-N-amino-2-piridona en 400 partes de agua.
5. Se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con solución de acetato sódico y, terminada la copulación, se separa por filtración el colorante precipitado, se le lava con agua y se le seca. El colorante, de la fórmula
- 10.

15.



20. tiñe las fibras de poliéster con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

El componente de copulación se preparó

373401

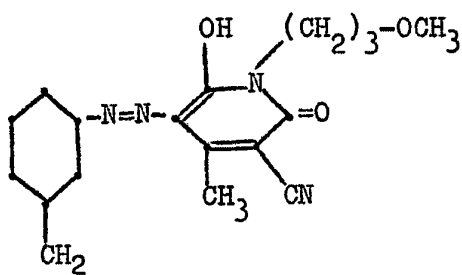


según las indicaciones de Ried y Meyer, Ber. 90, 2847 (1957).

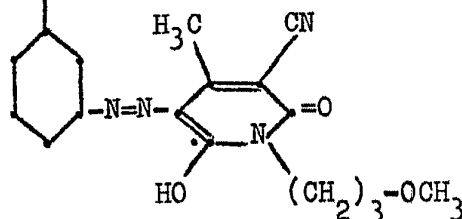
EJEMPLO 27

Se disuelven 19,8 partes de 3,3'-diamino-
 5. -difenilmetano en 55 volúmenes de ácido clorhídrico concen-
 trado y 400 volúmenes de agua. Se diazoa la solu-
 ción, a temperatura de 0 a 5º, añadiéndole 50 volúmenes
 de nitrito sódico 4-n. Se agrega la solución diazoica a
 una solución de 48,8 partes de 3-ciano-6-hidroxi-4-metil-
 10. 1-(3'-metoxipropil)-2-piridona en 850 partes de alcohol
 y se ajusta la mezcla de copulación a neutralidad con-
 go con solución de acetato sódico. Terminada la copu-
 lación, se filtra para separar el colorante precipitado,
 se lava éste con agua y se le seca. El colorante, de la fórmula

15.



20.



= 237 =

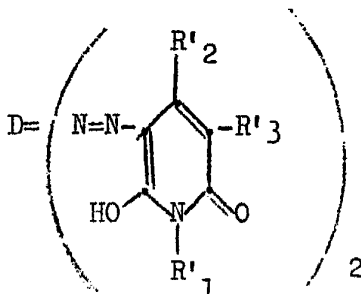
373401



tiñe las fibras de poliéster con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

Por el mismo procedimiento se obtienen colorantes de la fórmula

5.

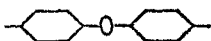
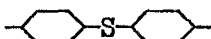
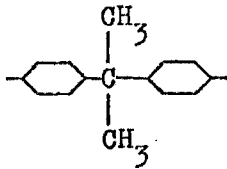
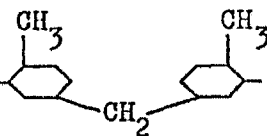
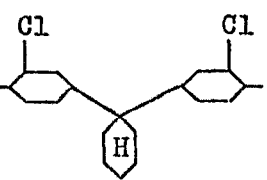
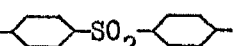
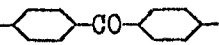

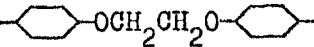

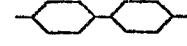


10. (para los cuales pueden verse en la tabla que sigue el significado de D, R'1, R'2 y R'3) que tiñen las fibras de poliéster con los matices indicados en la última columna de dicha tabla:

373401 515401





TABLA H

| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|-----|--|--|--|
| | 1  | $-N(CH_3)_2$ | véase la página siguiente |
| 5. | 2  | $\begin{array}{c} HC-CH \\ \quad \\ -CH_2-C \quad CH \\ \quad \quad \quad \backslash / \\ \quad \quad \quad O \end{array}$ | " |
| | 3  | $-NH_2$ | " |
| 10. | 4  | $-CH(CH_3)_2$ | " |
| | 5  | $-C_2H_4OH$ | " |
| 15. | 6  | $-C_2H_5$ | " |
| | 7  | $-C_3H_6OCH(CH_3)_2$ | " |
| | 8  | $-CH_3$ | " |
| 20. | 9  |  | " |
| | 10  | $-C_2H_4OH$ | " |

373401



TABLA H

| | R_2^1 | R_3^1 | Matiz |
|-----|--|--|-----------|
| | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CN}$ | amarillo |
| | " | $-\text{SO}_2$  | " |
| 5. |  | $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ | " |
| | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ | $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | " |
| 10. | $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{C} - \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ | $-\text{CONHCH}_3$ | " |
| | $-\text{iso-C}_3\text{H}_7$ | $-\text{CN}$ | " |
| | " | $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | " |
| 15. | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CN}$ | " |
| | $-\text{C}_3\text{H}_7$ | $-\text{CN}$ | " |
| | " | " | escarlata |



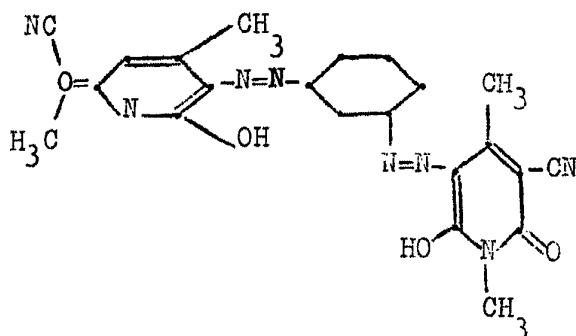
373401

EJEMPLO 28

- A temperatura de 0 a 10°, se suspenden en 54 partes de ácido sulfúrico concentrado 4,55 partes de nitrito sódico. Se calienta la mezcla a 65° hasta que todo se ha disuelto y luego se la enfría hasta 0°. Se insti-
5. lan entonces 60 volúmenes de una mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico en la relación de 4 : 1. A la solución obtenida se añade a gotas una solución de 3,25 partes de m-fenilendiamina en 60 volúmenes de una
10. mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico (4 : 1) y se prosigue agitando la mezcla reaccional durante 2 horas, a temperatura de 0 a 5°. Se agregan en porciones a esta solución diazoica 4,55 partes de urea y la solución diazoica así resultante se añade a una solución de 10,35
15. partes de 6-hidroxi-4,N-dimetil-3-ciano-2-piridona en 50 partes de alcohol. Se prosigue la agitación de la mezcla por 15 horas, se precipita con agua el colorante, se separa éste por filtración y se le lava con agua hasta neutralidad. El colorante corresponde a la fórmula



373401



5.

y tñe las fibras de poliéster con matices amarillos de buenas propiedades de solidez.

10. EJEMPLO 29

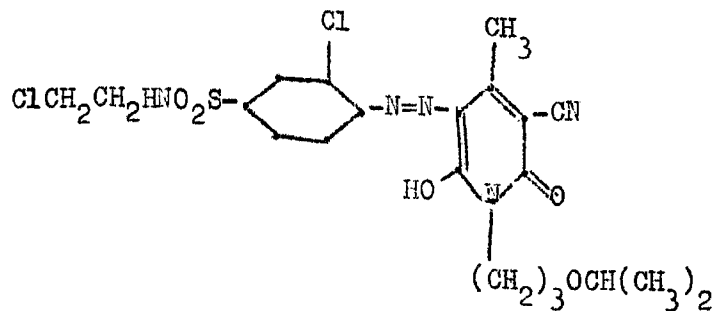
Se trituran 5,38 partes de 4-amino-4-clorobencensulfo-beta-cloroetilamida con 8 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y se diluye con 80 partes de agua. Se diazoa la solución a temperatura de 0 a 5º por adición de 5 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y la solución diazoica se añade, a la misma temperatura, a una solución de 5 partes de 3-ciano-6-hidroxi-4-metil-1-isopropoxipropil-2-piridona en 250 partes de alcohol. Terminada la copulación, se filtra para separar el colorante, se lava éste con agua y se le seca. El colorante obtenido, de la fórmula

15.

20.



373401



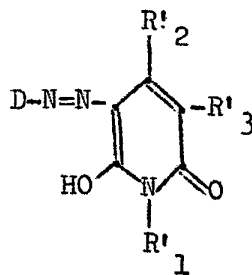
5.

tiñe las fibras de poliamida, después de fijación alcalina o de fijación térmica, con matices amarillos de muy buenas propiedades de solidez.

Por el mismo procedimiento se obtienen colorantes

10.

de la fórmula



15.

(para los cuales puede verse en la tabla que sigue el significado de D, R'₁, R'₂ y R'₃). Estos colorantes tiñen las fibras de poliamida con los matices que se indican en la última columna de dicha tabla.

373401



TABLA I

| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|-----|--|--|--|
| | 1 <chem>ClCOCH2HN-C6H4-</chem> | <chem>-CH3</chem> | véase la página siguiente |
| 5. | 2 <chem>BrCH2BrCHOCNH-C6H4-</chem> | <chem>-N(CH3)2</chem> | " |
| | 3 <chem>CH2=CBrOCHN-C6H4-</chem> | <chem>-CH(CH3)2</chem> | " |
| | 4 <chem>CH2=CHSO2C2H4HN-C6H4-</chem> | <chem>-C3H6OCH3</chem> | " |
| 10. | 5 <chem>ClCH2CO-C6H4-</chem> | <chem>-C2H4OH</chem> | " |
| | 6 <chem>C6H11-SO2C2H4OCHN-C6H4-</chem> | <chem>C6H11-</chem> | " |
| | 7 <chem>Cl-C6H4-N=C(S-C6H4)-</chem> | <chem>-CH2-C6H11-</chem> | " |
| 15. | 8 <chem>CH3O2S-C6H4-N=C(S-C6H4)-SO2NH-C6H4-</chem> | <chem>-N H</chem> | " |
| | 9 <chem>Cl-C6H4-</chem> | <chem>-C2H4NH-C6H4-N=C(N-C6H4-Cl)-N=C(N-C6H4-Cl)-N</chem> | " |
| 20. | | | |
| | 10 <chem>CH3-C6H4-</chem> | <chem>-(CH2)6-NH-C6H4-N=C(N-C6H4-Cl)-N=C(N-C6H4-Cl)-NH-C6H11-</chem> | " |
| 25. | | | |
| | 11 <chem>O2N-C6H4-</chem> | <chem>-NH-C6H4-N=C(N-C6H4-Cl)-N=C(N-C6H4-Cl)-N</chem> | " |

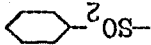

| | R ₁ ² | R ₁ ³ | R ₂ |
|----|---|--|----------------|
| 1 | -CH ₃ | -GN | amarillo |
| 2 | " | " | " |
| 3 | -iso-C ₃ H ₇ | -SO ₂ -  | " |
| 4 | -C ₄ H ₉ | -COOC ₂ H ₅ | " |
| 5 |  | -GN | " |
| 6 | -C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | -SO ₂ N(CH ₃) ₂ | " |
| 7 | -CH ₂ COOC ₂ H ₅ | -GN | " |
| 8 | -CH ₃ | " | " |
| 9 | " | " | " |
| 10 | -C ₃ H ₇ | -SO ₂ CH ₃ | " |
| 11 | " | -GN | " |



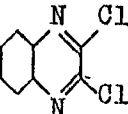

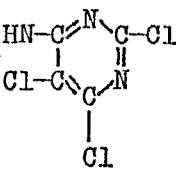


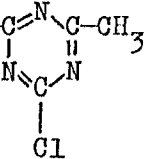

TABLA I

373401




373401



| | D | R' ₁ | R' ₂ , R' ₃ y matiz |
|-----|--|--|--|
| | CH_3SO_2 -  | $-\text{NHCOCHBrCHBr}$ | véase la página siguiente |
| 5. | $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}$ -  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCO}$ -  | " |
| | NC -  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{HN}$ -  | " |
| 10. |  SO_2NH_2 | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCOCHBrCH}_2\text{Br}$ | " |
| 15. | $\text{ClH}_4\text{C}_2\text{HNO}_2\text{S}$ -  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{HN}$ -  | " |
| 20. | $\text{BrCH}_2\text{BrCHOCHN}$ -  | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCOCHBrCH}_2\text{Br}$ | " |



373401

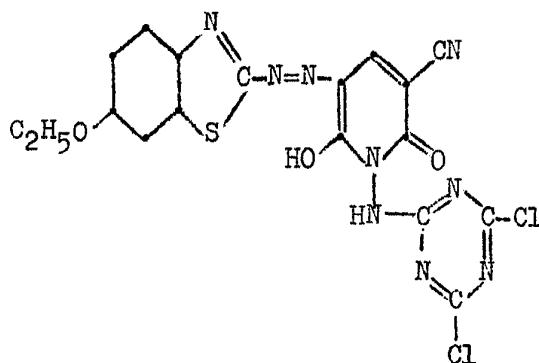
| | R_2^1 | R_3^1 | Matiz |
|-----|--|-------------------------------------|----------|
| | -CH ₃ | -CN | amarillo |
| | -CH ₃ | -CON(CH ₃) ₂ | " |
| 5. | -C ₂ H ₄  | -CN | " |
| | -CH ₃ | " | " |
| | " | " | " |
| 10. | " | " | " |

373401

EJEMPLO 30

- Se disuelven en 150 volúmenes de ácido fosfórico 3,88 partes de 6-etoxi-2-aminobenzotiazol. Se añaden, a -5° , 1,5 partes de nitrito sódico y a
5. continuación se agita la solución durante 3 horas. Se agregan 1,5 partes de urea y la solución diazoica así obtenida se añade a una solución de 6,26 partes de 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-diclorotriacetilamino-2-piridona en 100 volúmenes de acetona. Terminada la copulación, se agregan
10. 1000 partes de hielo y agua, se separa por filtración el colorante precipitado y se le lava con un poco de agua fría. El colorante corresponde a la fórmula

15.



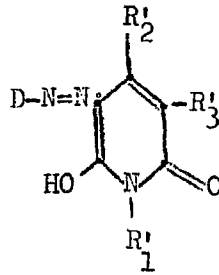


373401

y tiñe las fibras de poliamida, después de fijación alcalina o térmica, con matices anaranjados de muy buenas propiedades de solidez.

Por el mismo procedimiento se obtienen co-

5. lorantes de la fórmula



10.

para los cuales puede verse en la tabla que sigue el significado de D, R'1, R'2 y R'3. Estos colorantes tiñen las fibras de poliamida con los matices indicados en la última columna de dicha tabla.

373401



TABLA K

5.

10.

15.

20.


25.

| | D | R ₁ | R ₂ , R ₃ y matiz |
|---|---|----------------|--|
| 1 | | | véase la página siguiente |
| 2 | | | " |
| 3 | | | " |
| 4 | | | " |
| 5 | | | " |
| 6 | | | " |

373401



TABLA K

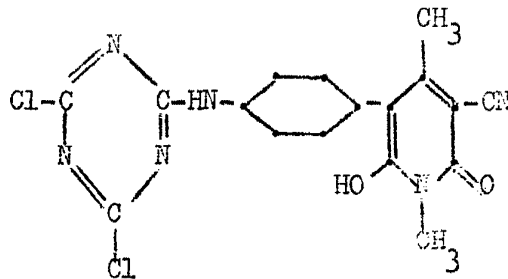
| | R'_2 | R'_3 | Matiz | |
|-----|--------|---|---------------------------------------|------------|
| | 1 | $-\text{C}_3\text{H}_7$ | $-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | anaranjado |
| 5. | 2 | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CN}$ | " |
| | 3 | " | " | " |
| 10. | 4 |  | $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ | " |
| | 5 | $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ | $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ | " |
| 15. | 6 | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CN}$ | " |

373401

EJEMPLO 31

- Una solución de 2,83 partes de 6-hidroxi-3-ciano-1,4-dimetil-5-(4'-aminofenilazo)-2-piridona en 300 partes de acetona se instila, a temperatura de 0 a 5º,
5. en una solución de 2,03 partes de cloruro de triclorógeno en 20 partes de acetona. Se agita la solución por unas 10 horas, hasta el final de la reacción. Se evapora el disolvente en vacío, se tritura el residuo con agua y se filtra. El colorante que así se obtiene, de la fórmula

10.



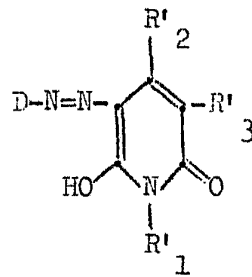
15.

tiñe las fibras de poliamida, después de fijación alcalina o térmica, con tonos amarillos rojizos, de muy buenas propiedades de solidez.

20. Por el mismo procedimiento se obtienen colorantes de la fórmula



373401



5.

para los cuales puede verse en la tabla que sigue el significado de D, R'₁, R'₂ y R'₃. Estos colorantes tiñen las fibras de poliamida con los matices que se indican en la última columna de la tabla.



| | D | R ₁ ' | R ₂ ', R ₃ ' y matiz |
|-----|----------|---|---|
| 5. | <p>1</p> | -C ₂ H ₄ OCH ₃ | |
| 10. | <p>2</p> | | " |
| | <p>3</p> | -N(CH ₃) ₂ | " |
| 15. | <p>4</p> | -CH ₃ | " |
| 20. | <p>5</p> | -CH ₃ | " |



373401

EJEMPLO 32

- Se disuelven en 4000 partes de agua 2 partes del colorante que se ha descrito en el Ejemplo 4 y en el baño tintóreo así obtenido se introducen, a temperatura de 40 a 50°, 100 partes de lana bien mojada. Se agrega luego 1 parte de ácido acético al 40 %, se lleva en $\frac{1}{2}$ hora hasta ebullición y se tiñe hirviendo durante una hora. Por último, se aclara la lana con agua fría y se la seca. La lana queda teñida de azul marino y la tintura se distingue por la uniformidad y la buena solidez al lavado, al batenado, a la luz, al decatizado y a la carbonización.
- 5.
- 10.

- Se obtiene también una tintura de color azul marino cuando no se añade al baño tintóreo ácido acético o cuando, en lugar de lana, se tiñen según las indicaciones anteriores fibras de superpoliamida (nilón)
- 15.

EJEMPLO 33

(Tinción de lana o nilon con colorantes complejos
metálicos desprovistos de grupos sulfónicos)

- Se disuelven en 4000 partes de agua 0,5 partes del colorante cromado obtenible según el primer párrafo del Ejemplo 9, se añaden 10 partes de sulfato sódico
- 20.

373401



- cristalizado y, a temperatura de 40 a 50°, se introducen en el baño tintórico así obtenido 100 partes de lana bien remojada. Luego se añaden 3 partes de ácido acético al 40%, se lleva en el curso de media hora hasta ebullición y se tiñe hirviendo durante 3/4 de hora. Por último se aclara la lana con agua fría y se la seca. Se obtiene una tintura roja homogénea, de buena solidez al lavado y a la luz.
- 5.

- En lugar de la lana pueden emplearse también 100 partes de fibras de superpoliamida (fibras de nylon) y se obtiene igualmente una tintura roja.
- 10.

Sin adición de ácido acético y/o sulfato sódico se obtienen prácticamente las mismas tinturas.

EJEMPLO 34

- Tinción a temperatura alta de fibras de poliéster con un colorante de dispersión
- 15.

Se muele en húmedo 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 20 con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido dináftilmetansulfónico y se seca.

20. Se deslíe este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10 % de la sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazol-disulfónico y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al

373401



40 %. Con esto se prepara, por dilución con agua, un baño tintóreo de 4000 partes.

5. En este baño se introducen a 50°, 100 partes de un tejido ^{limpio} de fibra de tereftalato de polietileno, se aumenta la temperatura en media hora hasta 120-130° y se tiñe a esta temperatura durante una hora, en recipiente cerrado. A continuación se aclara bien. Se obtiene una tintura amarilla pura e intensa, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

10. EJEMPLO 35

15. En un baño tintóreo de 400 partes de agua, 0,2 partes del colorante complejo crómico a base de los componentes 6-hidroxi-4-metil-3-ciano-N-metil-2-piridona y 2-amino-1-hidroxibenceno, 0,2 partes de sodio N-bencil-mu-heptadecil-naftalín-disulfónico, 0,2 partes de un producto de reacción neutralizado, al 50 %, a base de 1 mol de una alquilamina superior con unos 20 átomos de carbono y 30 moles de óxido de etileno y 0,8 partes de sulfato amónico se introducen, a 30°, 10 partes de tejido de tricot de nilón 6,5 ("Helanca").
20. Se lleva el baño hasta ebullición en el curso de 30 a 45 minutos, se añade 0,1 volumen de ácido acético al 80% y se sigue hirviendo por 30 minutos todavía. A continuación se aclara el tejido, primeramente en caliente y luego en frío, y se le seca. Se obtiene un tejido de nylon teñido de color pardo rojizo.



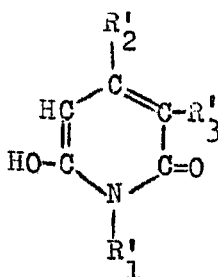
373401

REIVINDICACIONES

=====

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núms. 16918/68 del 12 de noviembre de 1968. del 20 de octubre de 1.969.

5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos caracterizado por copularse 6-hidroxi-2-piridonas, con un átomo de nitrógeno substituído por un grupo amínico o substituídas orgánicamente, en particular substituídas en el carbono, con compuestos diazónicos de componentes diazoicos; y por tratarse los colorantes obtenidos, eventualmente, con agentes dadores de metal y/o convertirselos por condensación en colorantes fibrorreactivos o cuaternizarselos por reacción con agentes cuaternizantes.
- 10.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse como componente de copulación un compuesto de la fórmula



(4)

20.



373401

en la que

- R'_1 significa un sustituyente orgánico cualquiera o un grupo amínico,
- R'_2 significa un radical alquílico o arílico o un radical heterocíclico, y
5. R'_3 significa un radical cianógeno o un radical (ligado por medio de su puente de $-SO_2-$ o $-CO-$) acílico.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse un componente de copulación de
10. la fórmula (4) en que R'_2 significa el radical metílico y R'_3 significa el radical cianógeno.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por partirse de compuestos de diazonio que contienen grupos hidroxolubilizantes ácidos y, o bien
15. tratarse el colorante azoico resultante con agentes dadores de metal, o bien convertírseles por condensación en colorantes fibrorreactivos.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por partirse de compuestos de diazonio que
20. contienen grupos sulfónicos.
6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse compuestos de diazonio que contienen ya grupos fibrorreactivos.



373401

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por emplearse componentes de copulación que contienen un radical fibrorreactivo.

5. 8. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse compuestos de diazonio que presentan, a proximidad de la agrupación diazoica, un grupo carboxílico o hidroxílico o una agrupación convertible en un grupo de tal índole durante la metalización.

10. 9. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por hacerse reaccionar una trihalogen-1,3-5-triacina (en particular, la 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina) de una parte con el colorante aminoazoico de las reivindicaciones 30 a 32 y de otra parte con amoníaco, un alcohol o fenol, un mercaptano o una amina (de preferencia, primaria), en cualquier orden de sucesión y de manera que se origine un producto de condensación triacínico, colorante, que contenga halógeno.

15.

20. 10. Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado por emplearse, en calidad de componentes de partida, compuestos que contienen, como agrupación fibrorreactiva, una agrupación de cloro- o bromo-triacinilo, una agrupación de cloro- o bromo-pirimidilo, una agrupación de cloro- o bromo-propionilo, una agrupación de cloro- o bromo-acrilo, una agrupación de fluorocidlobutancar-

25. bonilo, una agrupación de 2,6-difluoro-5-cloropirimidilo,

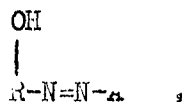
373401



una agrupación de cloroquinoxalincarbonilo o una agrupación de metansulfonilpirimidina.

5. 11. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por condensarse un colorante según las reivindicaciones 30 a 32 con un compuesto dador de un grupo pirimidínico fibrorreactivo o con un haluro de un ácido alifático cuyo radical acílico sea fibrorreactivo.

10. 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por tratarse con agentes dadores de metal pesado colorantes monoazoicos de la fórmula



en la que

15. R significa un radical bencénico o naftalénico provisto de grupos de ácido sulfónico y
A significa un radical de la fórmula (4).

20. 13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por emplearse agentes dadores de cromo o cobalto.

14. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por emplearse, en calidad de agente dador de metal, un compuesto crómico 1:1 de un colorante monoazoico.

373401



15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por copulares compuestos diazónicos de anilinas carentes de grupos sulfónicos con 2-piridonas y convertirse éstas, con compuestos dadores de metal, en complejos.

10. 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por emplearse compuestos diazónicos de anilinas carentes de grupos de ácido sulfónico y desprovistas de grupos carboxílicos no situados en posición vecina al grupo azoico y que contienen, en posición orto respecto al grupo azoico, un grupo alcoílico, carboxílico o, preferentemente, hidroxílico; y por hacerse actuar sobre los colorantes monoazoicos originados agentes dadores de cromo o de cobalto, en forma tal que, eventualmente con desdoblamiento del radical alquílico del eventual grupo alcoílico situado en posición orto respecto al grupo azoico, se originen colorantes metalizados que contengan por molécula de colorante azoico no más de un átomo, pero a lo menos medio átomo, de cromo o de cobalto en enlace complejo.

25. 17. Procedimiento según la reivindicación 15 caracterizado por emplearse compuestos diazónicos de anilinas carentes de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílico pero que contienen un grupo sulfonamídico y, en posición orto, respecto al grupo azoico, un grupo hidro-

373401



5. xílico, y por hacerse actuar sobre los colorantes monoazoicos originados agentes dadores de cromo o de cobalto, en forma tal que se originen colorantes metalizados que contenga, por molécula de colorante monoazoico, no más de un átomo de cromo o de cobalto en enlace complejo.
10. 18. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por emplearse compuestos diazónicos de anilinas carentes de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxílicos y que contienen un grupo sulfonamídico y, en posición orto respecto al grupo azoico, un grupo hidroxílico, y por hacerse actuar compuestos complejos crómicos 1:1 de colorantes azoicos en forma tal que se originen complejos mixtos 1:2,
15. 19. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por hacerse actuar, sobre mezclas de colorantes monoazoicos de los que uno por lo menos corresponde a los colorantes monoazoicos a que se refieren las reivindicaciones 30 a 32, agentes dadores de cromo o de cobalto, en forma tal que se originen colorantes metalizados que contengan, por molécula de colorante monoazoico, medio átomo de cromo o de cobalto en enlace complejo.
20. 20. Procedimiento según la reivindicación 19 caracterizado por emplearse mezclas de colorantes monoazoicos provistos de grupos sulfamídicos.



373401

5. 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 20 caracterizado por emplearse, por una molécula de un colorante azoico, una cantidad (que no contenga más de un átomo, pero a lo menos medio átomo, de cromo o de cobalto) de un agente dador de cromo o de cobalto.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por emplearse, en calidad de agentes dadores de cobalto, sales simples de cobalto o compuestos complejos de cobalto.

10. 23. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por emplearse, en calidad de agentes dadores de cromo, compuestos complejos crómicos de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, de preferencia un compuesto crómico que contenga ácido salicílico en enlace complejo.

15. 24. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse los compuestos diazónicos de aminas carentes de grupos hidrosolubilizantes.

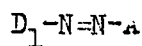
20. 25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado por partirse de compuestos diazónicos de aminas que contienen un radical fibrorreactivo.

26. Procedimiento según la reivindicación 25 caracterizado en que el radical fibrorreactivo es el mismo que en la reivindicación 9, pero no contiene grupos hidrosolubilizantes.

373401



27. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado por partirse de compuestos diazónicos de aminas que no contienen ningún radical fibrorreactivo.
28. Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado por partirse de compuestos diazónicos de aminas de la fórmula $D-NH_2$ en que D es un radical heterocíclico mono- o di-cíclico o un radical bencénico o azobencénico.
29. Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado por emplearse los compuestos diazónicos de anilinas substituidas negativamente.
30. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de compuestos de diazonio que preferentemente carecen de grupos hidrosolubilizantes ácidos (en particular, de grupos de ácido sulfónico) y, o bien a) contienen un grupo cuaternizado de amino, de hidracino o de idroxilamino heterificado, o bien b) presentan átomos de nitrógeno cuaternizables, y por convertirse el colorante azoico obtenido en el caso b), por cuaternización o condensación, en el colorante azoico cuaternizado.
31. Procedimiento según la reivindicación 30, para la preparación de los colorantes azoicos de la fórmula





373401

en la que

A significa un radical de la fórmula (4) y

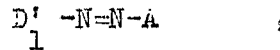
D₁ significa el radical de un componente diazoico aromático de la serie bencénica o naftalínica o de un componente diazoico heterocíclico, a lo sumo bicíclico, que contiene un grupo (eventualmente cuaternizado) de amino, de hidracino o de hidroxilamino eterificado, ligado por medio de un puente de carbono de peso molecular bajo, eventualmente interrumpido por heteroátomos o que forma parte de un anillo,

5.

10.

caracterizado por:

a) hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



15.

donde

A tiene el mismo significado que antes y

D'₁ significa el radical de un componente diazoico aromático de la serie bencénica o naftalínica o un componente diazoico heterocíclico, a lo sumo bicíclico, que contiene un grupo reactivo o un átomo reactivo ligado por medio de un puente de carbono de peso molecular bajo, eventualmente interrumpido por heteroátomos o que forma parte de un anillo,

20.

373401



con una amina, una hidracina o una hidroxilamina eterificada;

o bien

hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



donde

A y D'_1 tienen el mismo significado que antes, con una amina, una hidracina o una hidroxilamina eterificada que contenga un átomo reactivo ligado por medio

10. de un puente alquilénico o un grupo reactivo ligado de tal modo que pueda reaccionar con el átomo reactivo o el grupo reactivo ligados al radical del componente diazoico; o bien

b) por copularse una amina diazoada de la fórmula



con 6-hidroxi-piridonas N-substituidas de la fórmula (4) en que D_1 tiene el significado expuesto antes; o bien

c) por hacerse reaccionar colorantes de la fórmula



donde

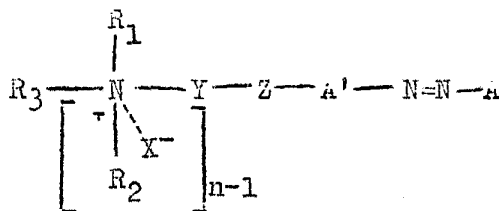
A y D_1 tienen el significado expuesto antes, pero contienen un grupo no cuaternizado de amina,

373401



de hidracino o de hidroxilamino,
con compuestos cuaternizantes.

32. Procedimiento según las reivindicaciones
30 y 31 para la preparación de colorantes azoicos de la
5. fórmula



10. en la que

A' significa un radical bencénico;

A tiene el mismo significado que antes;

Z significa un enlace directo o un miembro puente,
como, por ejemplo, -O-, -NR'-, -CO-, -OCO-,

10. -NR'CO- o -NR'SO₂- (donde R' significa hidró-
geno o un radical alquílico de peso molecular
bajo);

Y significa un puente de carbono que contiene
a lo sumo 6 átomos de carbono y que eventual-
mente está interrumpido por heteroátomos o for-
ma parte de un anillo constituido por Y, N y R₁
y/o R₃;

15.

R₁ y R₂ significan hidrógeno o un radical alquílico,
aralquílico o cicloalquílico,

20.

R₃ significa hidrógeno, un radical alquílico,

373401



aralquílico, cicloalquílico o alcoxílico o un grupo amínico,

N con R₁ y/o R₂ y/o R₃

o bien

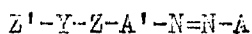
5. N con Y y R₁ y/o R₃ puede formar parte de un anillo heterocíclico;

X significa un anión; y

n significa 1 ó 2,

caracterizado por condensarse colorantes azoicos de la

10. fórmula

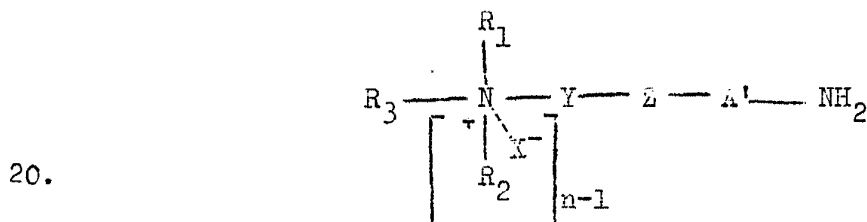


con compuestos de la fórmula



o bien

por copularse aminas diazoadas de la fórmula



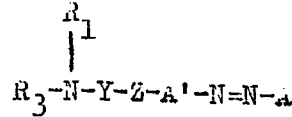
con 6-hidroxi-3-ciano-4-metil-2-piridonas N-substituídas,

373401



o bien

por cuaternizarse colorantes azoicos de la fórmula



5. con compuestos de la fórmula R_2-X .

(En estas fórmulas

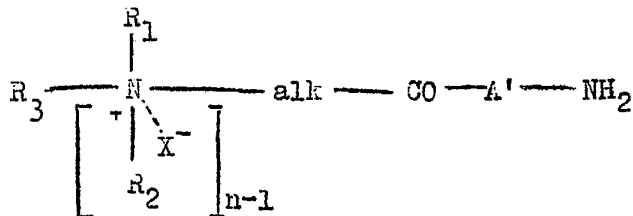
$Y, Z, A, A', R_1, R_2, R_3, X$ y n tienen el mismo significado que antes,

mientras que

10. Z' significa un átomo reactivo o un grupo reactivo).

33. Procedimiento según las reivindicaciones 30 a 32, caracterizado por emplearse, en calidad de compuestos diazoicos, los de la fórmula

15.



donde

X, n, R_1, R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes;

20.

alk significa un puente alquilénico; y

A' denota un núcleo bencénico.

34. Procedimiento según las reivindicaciones 30



373401

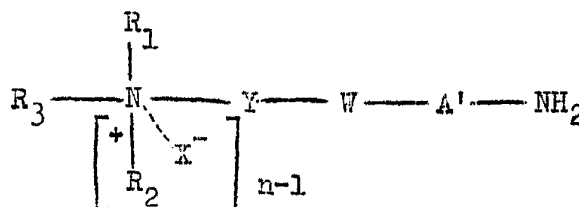
bivalente o un puente de $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{NR}_4-$,
 $-\text{CONR}_4-$ o $-\text{COO}-$.

R_1 , R_2 , R_3 , X , Y y n tienen el mismo significado que antes, y

5. R_4 significa hidrógeno o un radical alquílico de peso molecular bajo.

10. 36. Procedimiento según una de las reivindicaciones 30 a 35, caracterizado por emplearse, en calidad de compuestos diazoicos, aquellos cuyo grupo de amino, de hidracino o de hidroxilamino eterificado, unido por medio del puente alquilénico, contiene todavía a lo menos un átomo de hidrógeno ligado al átomo de nitrógeno unido al puente alquilénico.

15. 37. Procedimiento según una de las reivindicaciones 30 a 35 caracterizado por emplearse, en calidad de componentes diazoico, una diamina de la fórmula general



20. en la que

R_1 , R_2 , R_3 , X , Y , W y n tienen el significado ya expuesto,

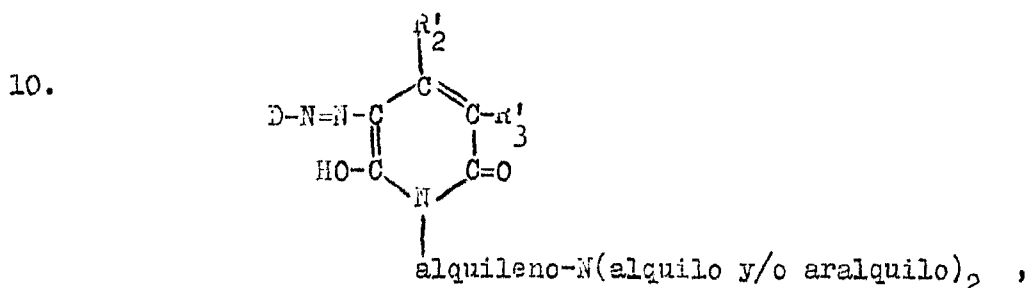
mientras que

373401



5. A' significa un anillo heterocíclico, pentagonal o hexagonal, con 1 a 3 heteroátomos (de los que uno, a lo menos, es un átomo de nitrógeno), que eventualmente presenta un radical aromático yuxtacondensado.

38. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por tratarse con agentes cuaternizantes un colorante azoico de la fórmula



en la que

15. D es un radical diazoico carente de grupos ácidos, y en particular el radical de una anilina substituída negativamente.

20. 39. Procedimiento según las reivindicaciones 12 a 31 para la preparación de colorantes que se obtienen según las reivindicaciones 1 a 3 y que contienen un radical fibrorreactivo en el componente diazoico o el componente de copulación.



373401

40. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 274 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 11 de Noviembre de 1.969

p.a.

JAMES ISEGA