

Int. Cl. C09B

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

27588

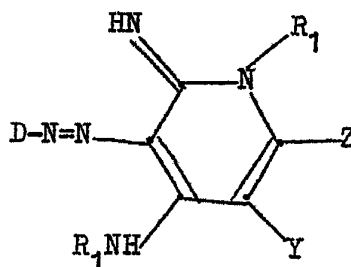
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS EXENTOS DE GRUPOS ACIDOS HIDROSOLUBILIZANTES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos colorantes azoicos que están exentos de grupos ácidos hidrosolubilizantes; en especial de grupos de ácidos sulfónicos, y que corresponden a la fórmula general

5.



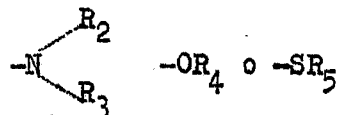
10.



en la que

R₁ significa un radical alquílico, cicloalquílico, arílico o heterocíclico, eventualmente sustituido,

5. Z significa un radical de la fórmula



en las que R₂, R₃, R₄ o R₅ significan, independientes uno de otro, hidrógeno o lo mismo que R, o bien R₂ y R₃ pueden constituir juntos, con el mismo átomo de nitrógeno ligado a ellas, eventualmente con inclusión de otro heteroátomo, un heterociclo no aromático con 5 ó 6 anillos,

10.

Y significa el grupo -CONH₂- o, preferentemente, el grupo -CN-, y

15.

D significa el radical de un compuesto diazo aromático o heterocíclico, y

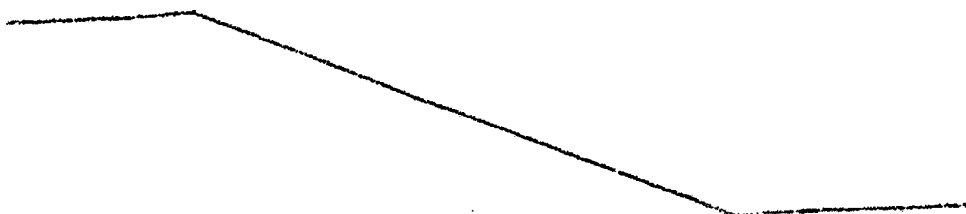
el radical Z y/o D presenta un grupo básico.

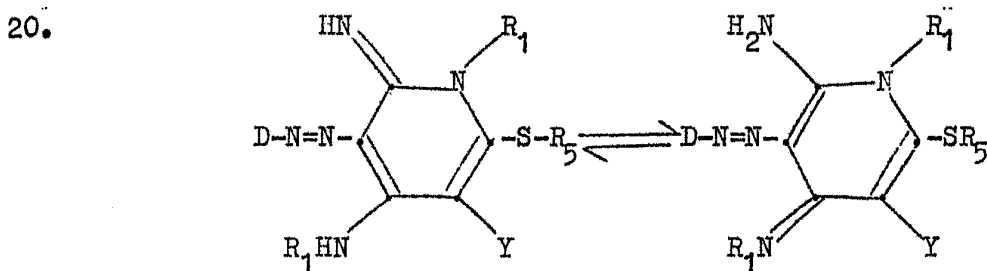
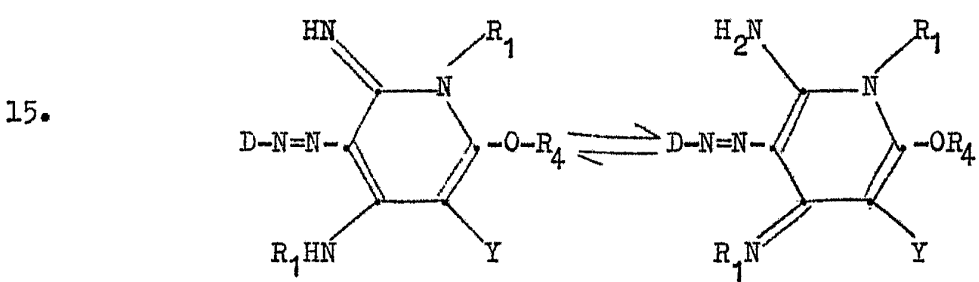
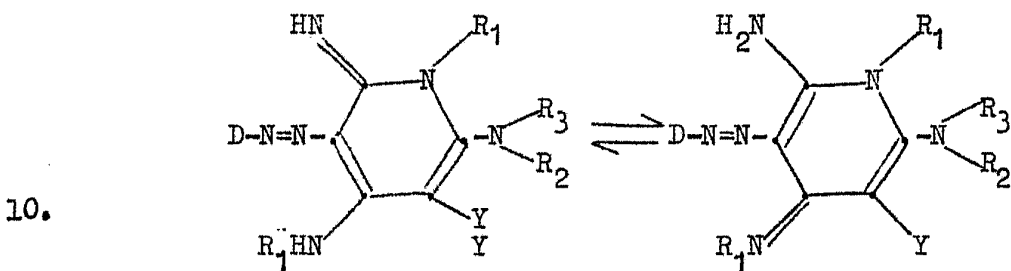
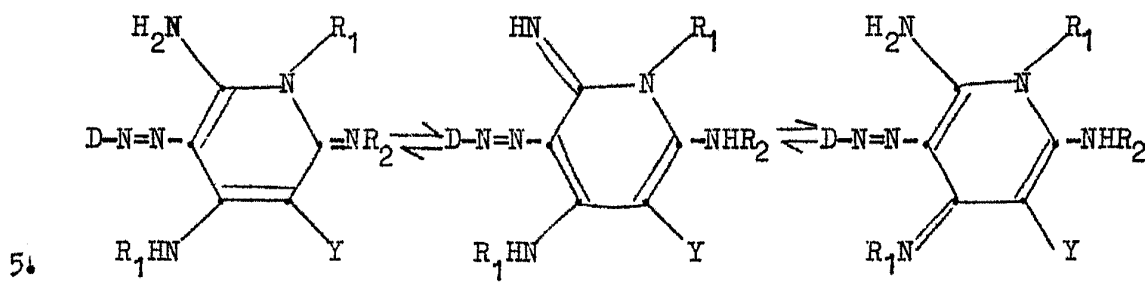
20.

R₁ es de preferencia un radical alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, un radical ciclohexílico, bencílico o fenético.

Los colorantes conforme al invento, que representan entidades químicas uniformes, están sujetos a las leyes de la tautomería. Esta tautomería viene representada por las fórmulas siguientes :

25.





25.



en las que

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , Y y D poseen el significado indicado antes. Los colorantes tautoméricos representados constituyen formas preferentes en la realización del invento.

5. Si R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 significan un radical alquílico eventualmente substituído, se trata ventajosamente de grupos alquílicos inferiores con cadenas lineales o ramificadas, que pueden contener grupos hidroxílicos, carboxílicos, clánicos, carbalcoxílico (con 2 a 6 átomos de carbono), alcoxílico (con 1 a 8 átomos de carbono), fenoxílico, aciloxílico (con 1 a 5 átomos de carbono) o arílico, como un grupo fenílico eventualmente substituído por átomos de halógeno, un grupo alquílico inferior, alcoxílico inferior beta-hidroxietílico o carboxílico inferior, o átomos de halógeno, y/o pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o azufre o por los grupos de las fórmulas -NH-,
10. -N-alquilo o -N-arilo. En estos casos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 significan por ejemplo los grupos metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, butílico secundario, n-pentílico,
15. octil-beta-hidroxietílico, beta o gamma-hidroxi-propílico, alfa-metil-beta-hidroxietílico, metoximetílico, etoximetílico, beta-metoxietílico, beta-etoxietílico, beta-cianoetílico, bencílico, metilbencílico, clorobencílico, fenetílico, beta-cloroetílico o beta-bromoetílico. Los grupos aciloxílicos contienen como radicales acílicos, preferentemente, radicales de ácidos grasos con hasta 5 átomos de carbono. Cabe citar:
- 20.
- 25.

Los radicales formílico, acetílico, propionílico, butirílico; los radicales alquilcarbamílicos, con 5



átomos de carbono, como los radicales metil-amino-carbonílo, etilaminocarbonílico, propilaminocarbonílico o butil-aminocarbonílico; los radicales alquiloxicarbonílicos con hasta 5 átomos de carbono, como los radicales metoxicarbonílico, etoxicarbonílico, propoxicarbonílico o butoxicarbonílico; los radicales fenilcarbámico, o fenoxicarbonílico, los radicales benzoílico, fenoxiacetílico, cloroacetílico o fenilacetílico.

10. Si R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 significan un radical cicloalquílico, entran en cuenta por ejemplo los grupos cicloalquílicos con, preferentemente, anillos con 5 ó 6 miembros y, en especial, el grupo ciclohexílico.

15. Si R_1, R_2, R_3, R_4 y R_5 significan un radical arílico, éste pertenece preferentemente a la serie bencénica; puede contener uno o varios sustituyentes cíclicos usuales no ionógenos. En calidad de tales sustituyentes, en especial en el radical fenílico, cabe citar:

20. Átomos de halógeno, como cloro, bromo, fluor; grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono, que pueden ser substituídos por su parte por bromo, cloro, grupos alcoxílicos inferiores, cianicos o alquiloxicarbonílico inferior, como, por ejemplo, los mencionados antes, además por los grupos alquiloxicarbonílico inferior, trifluorometílico, alcánico, aminocarboniloxílico, aminosulfónico, alquilaminosulfónico inferior, di(alquilamino inferior) sulfónico, de alquilsulfónico, de alquiltio o de ariltio. Como ejemplo de los substituyentes citados en último lugar cabe citar :

Los grupos metoxicarbonílico, etoxicarbonílico,

24 11



propoxycarbonílico, acetílico, los grupos metoxycarbonilamínico, etoxycarbonilamínico, metilsulfonílico, etilsulfonílico, metílico, etílico o feniltioico.

5. Si R_2 y R_3 forman juntas con el átomo de nitrógeno asociante, eventualmente con inclusión de otro heteroátomo, el radical de un heterociclo no aromático con 5 o 6 miembros se trata especialmente de grupos de piperidina, pirrolidina, morfolina, piperazina, metilpiperazina o acetilpiperazina.

10. Si R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 significan un radical heterocíclico, entran en cuenta por ejemplo los grupos tiazólico, benzotiazólico, isotiazólico, benzisotiazólico, tiofénico, imidazólico, benzimidazólico, tiodiazólico, piridínico, quinoleínico, indazólico, selenazólico, oxazólico, oxadiazólico, benzoxazólico, pirazólico o triazólico.

15. R_1 es preferentemente un radical cicloalquílico con 5 a 9 átomos de carbono, en especial un radical cicloexílico o un radical alquílico eventualmente substituído, en especial un radical alquílico con 1 a 6 átomos de carbono o un radical bencílico o fenético.

20. Se prefieren los colorantes de la fórmula (1), en que Z constituye un radical de la fórmula $\begin{matrix} R_2 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R_3 \end{matrix}$, en la que R_2 y R_3 pueden estar interrumpidos independientemente, uno de otro, por un hidrógeno, un radical fenílico eventualmente substituído, un radical bencílico, un radical cicloalquílico o un radical alquílico con a lo sumo 12 átomos de carbono, estando substituído eventualmente este último, en especial por un grupo básico, y por átomos de oxígeno o azufre o por grupos de la fórmula $-NH-$, $-N-$ alquilo o $-N-$ arilo.

1

1



"Ariilo" consiste aquí sobre todo en fenilo y alquilo, en especial, C₁-C₄ alquilo.

- Otro grupo preferido está representado por los colorantes en los que R₂ y R₃ constituyen juntos con un átomo de nitrógeno que les une uno de los heterociclos descritos antes.
- 5.

- Se prefieren también los colorantes en que Z significa un radical de la fórmula -OR₄, en la que R₄ es un radical arílico, en especial un radical fenílico eventualmente un radical fenílico sustituido.
- 10.

- En su significación de componente diazoico aromático, D deriva, por ejemplo de aminas de la serie de la naftalina y, en especial, de aminas de la serie del benceno. El núcleo bencénico puede llevar en este caso además de los
15. grupos básicos conforme a la definición, por ejemplo, los siguientes substituyentes: átomos de halógeno, como cloro, bromo o flúor, grupos hidroxílico, cianico, rodánico, de nitró, alquílico inferior, trifluorometílico, de alcoxilo inferior, de alquilmercapto inferior, formílico, alquilcarbonílico inferior, benzóilico, metilbenzóilico, alcoxicarbonílico inferior, alcoxicarboniloxílico inferior, benciloxycarboniloxílico, alquilcarbonílico inferior, ciclohexiloxycarbonílico, fenoxicarbonílico, alcoxicarboniloxílico inferior, benciloxycarboniloxílico, alquilcarboniloxílico inferior, benziloxílico, alquilcarbonilamínico inferior, benzilamínico, alquilsulfonílico inferior, cloroetilsulfonílico, hidroxietilsulfonílico, aminosulfonílico insustituido o substituido por grupos alquílicos inferiores o mono o N,N-disustituido, di(beta-hidroxietil)aminosulfonílico,
- 20.
- 25.



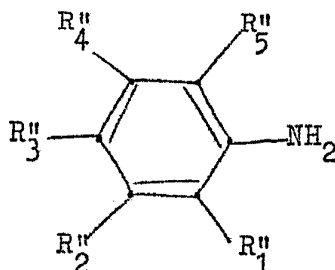
- fenilaminosulfonílico, (cloro o metoxi)fenilaminosulfonílico, benzilaminosulfonílico, N-piperidilsulfonílico, N-morfolinosulfonílico, alquilsulfoniloxílico inferior, ciclohexilsulfoniloxílico, clorometilsulfoniloxílico, cianoetilsulfoniloxílico, 5. fenilsulfoniloxílico, aminosulfoniloxílico, (cloro o metoxi)fenilsulfoniloxílico, N-morfolinosulfoniloxílico, etilenaminosulfoniloxílico, monoalquilaminosulfoniloxílico o dialquilaminosulfoniloxílico, fenilaminosulfoniloxílico, N-fenil-N(alquilo inferior)aminosulfoniloxílico, 10. N-(metoxi o cloro)fenilaminosulfoniloxílico, fenilamínico, nitrofenilamínico, dinitrofenilamínico, fenílico, fenoxiaminofenílico o acetilaminofenílico. D puede significar además un radical fenilazofenílico eventualmente substituido por átomos de cloro o bromo, grupos hidroxílico, cianico de nitro, alquílico inferior, trifluorometílico, 15. alcoxílico inferior o fenoxílico, o un radical naftílico substituido eventualmente por grupos de metoxilo, etoxilo, fenilazo sulfonilo o dimetilaminosulfonilo. En su significado de componente diazoico heterocíclico, D deriva de, por ejemplo un radical tiazolico, substituido eventualmente por átomos de cloro o bromo, grupos de nitro, ciano, tiociano, alquilo inferior, alcoxilo inferior, alquilmercapto inferior, fenilo, bencilo feniletilo, alcoxycarbonilo inferior, trifluorometilo, alquilcarbonilo inferior y alquilsulfonilo inferior; un radical benzotiazolílico eventualmente substituido por átomos de cloro o bromo, grupos de ciano, tiocian, 20. nitro, alquilo inferior, alcoxilo inferior, bencilo, feniletilo, alquilsulfonilo inferior, fenilo, alquilmercapto inferior, alcoxycarbonilo inferior, alquilcarbonilo infe -
- 25.



- rior, trifluormetilo, cianoetilsulfonilo aminosulfonilo o eventualmente por un grupo de monoalquilaminosulfonilo inferior o dialquilaminosulfonilo inferior; un radical pirazólico eventualmente substituido por grupos de ciano, alquilo inferior, alcoxilo inferior, alcoxicarbonilo inferior o fenilo; un radical tiadiazólico eventualmente substituido por grupos de alcoxilo, alquilo inferior, fenilo, alquilsulfonilo inferior o alquilmercapto inferior; un radical imidazólico eventualmente substituido por grupos de nitro
5. o alquilo inferior; un radical tienílico eventualmente substituido por grupos nitro, alquilo inferior, alquilosulfonilo inferior, alcoxicarbonilo inferior o acetilo; un radical isotiazólico eventualmente substituido por un grupo de alquilo inferior, nitro, alquilsulfonilo inferior, alcoxicarbonilo inferior, de ciano o de fenilo; y un radical bencisotiazólico, bencimidazólico, naftotiazólico, quino
10. linílico o benzoxazólico substituido eventualmente por grupos de alquilo inferior o de nitro o por átomos de halógeno, un radical piridinílico, indazólico, selenazólico, oxazólico, oxidiazólico o triazólico.
15. 20.

El radical diazoico D deriva preferentemente de aminas que presentan un pentágono heterocíclico con 2 ó 3 heteroátomos, sobre todo un heteroátomo de nitrógeno y uno o dos heteroátomos de azufre, oxígeno, o nitrógeno, en especial de aminas de la serie de tiazol, benzotiazol, isotiazol, benzisotiazol y tiadiazol, y de aminobenceno, sobre todo los aminobencenos substituidos negativamente, en los cuales los substituyentes tienen valores sigma conforme a la ecuación de Hammet, en especial los de la fórmula

25.



5.

en la que

R''_1

significa hidrógeno, bromo, un grupo tiocianico, alquilsulfonílico, alcoxicarbonílico, hidroxílico, alquilmercaptoico, arilmercaptoico, alcoxicarboniloxílico, aminosulfoniloxílico, acilaminoico, o preferentemente un grupo de cloro, nitro, ciano, acilo sulfonamida, amida de ácido carbónico, alcoxilo o arilo,

10.

15.

R''_2

significa bromo, un grupo de amida de ácido orgánico o preferentemente un grupo de alcoxicarbonilo o de aminosulfoniloxi,

R''_3

20.

significa hidrógeno, bromo, un grupo de tiociano, de alcoxicarbonilo, de ariloxilo, de acilamino, o preferentemente puede ser un grupo de nitro, de ciano, acílico, sulfonamídico, de amida de ácido orgánico, trifluometílico o fenilazoico, cuyos núcleos fenílicos pueden estar substituidos por su parte por grupos alquílicos, alcoxílicos, de nitro y de cloro

25.

R''_4

significa hidrógeno, bromo, un grupo de nitro, de ciano, de tiociano, acílico, de amida de ácido orgánico, de alcoxilo, de ariloxilo o



acilaminoico o preferentemente, significan cloro, un grupo de sulfonamida, de alcoxilo, carbonílico, trifluormetílico o alquílico.

5. R_5 significa especialmente hidrógeno, cloro o bromo, un grupo nitroico, cianoico, tiocianoico, acílico, alcoxicarbonílico, trifluor metílico o alquílico.

Ejemplo de tales radicales acílicos son :

10. los radicales de benzilo, 4-clorobenzilo, 4-metilbenzilo, bencenosulfonilo, formilo, acetilo, propionilo, cloroacetilo, metilsulfonilo o de (metoxi, etoxi, propoxi, butoxi) carbonilo.

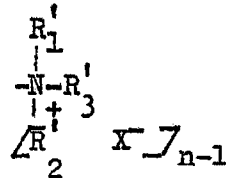
15. En los colorantes especialmente valiosos de la referida fórmula, D significa un radical de la serie bencénica o un radical heterocíclico que contiene azufre y/o nitrógeno, y R_1 significa hidrógeno.

20. El grupo básico conforme con la definición puede ser un grupo aminoico primario, secundario o terciario, un grupo hidrazinoico o, con ventaja, un grupo amonio cuaternario. Puede estar unido directamente o mediante un puente al núcleo aromático o heterocíclico del componente diazo.D. En calidad de puentes cabe citar: un grupo alquilónico, alquilenoxílico, alquilencarbonílico, carboniloxílico, carbonilaminoico, alquilencarbonilaminoico, alquilensulfonilaminoico o alquilensulfonílico. Si el grupo básico significa un grupo amonio cuaternario puede tratarse del radical cuaternario de un componente diazo que contiene nitrógeno o de un grupo externo de trialquilamonio, piridina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina. Si el grupo básico se encuentra en el
- 25.



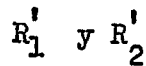
radical Z del componente de copulación se trata preferentemente del radical de una diamina alifática, como por ejemplo de un grupo dietilaminoetilamino, dimetilaminopropilamino o piperazino.

- 5. En calidad de grupos básicos entran en cuenta, por ejemplo, los de la fórmula



- 10.

en la que



significan hidrógeno o un radical de alquilo, en especial con 1 a 4 átomos de carbono, aralquilo, en especial bencilo o cicloalquilo, en especial ciclohexilo,

- 15.



significa hidrógeno o un radical de alquilo, aralquilo, cicloalquilo o alcoxilo o un grupo amino, y en la que el átomo de

nitrógeno puede constituir con R'_1 y/o R'_2 y/o R'_3 parte de un anillo heterocíclico. Estos radicales pueden derivar,

- 20.

por ejemplo, de las aminas, hidroxiaminas e hidracinas que se mencionan más adelante en la preparación de colorantes mediante condensación.

- 25.

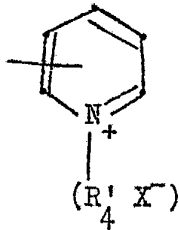
X es un anión, y

n significa 1 ó 2.

Los aniones pueden ser ácidos inorgánicos fuertes tales como, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato, en especial, hidrogensulfato y fosfato, en especial dihidrogenfosfato. Entran también en cuenta los



- aniones de ácidos orgánicos, entendiéndose por tales el sulfonato de arilo y el sulfonato de alquilo, así como los correspondientes carbonatos, en especial el sulfonato de benceno y sus derivados substituidos por nitro, cloro, bromo, grupos de alquilo con $C_1 - C_4$ y alcoxilo con $C_1 - C_4$, sulfonato de alquilo $C_1 - C_4$, aniones de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono y benzoatos, en los que el ciclo bencénico puede tener los mismos substituyentes que en el caso del sulfonato bencénico. Revisteespecial importancia los aniones del semiéster del ácido sulfúrico de pequeña molécula, es decir, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Además los colorantes pueden presentarse con sales dobles con halogenuros de metales pesados, en especial, con halogenuros de cinc y cadmio.
5. Ejemplos de tales aniones son: el sulfonato de benceno, el sulfonato de para-toluol, el sulfonato de parametoxibenceno, el sulfonato de metano, el sulfonato de etano, el formiato, el acetato, el cloroacetato, el propionato, el lactato, el tartrato, el benzoato, el metilbenzoato, el metilsulfato, el etilsulfato, el $ZnCl_3^-$, el $CdCl_3^-$, el carbonato y el bicarbonato.
10. Se prefieren los radicales básicos de la fórmula indicada, en la que R_1' , R_2' y R_3' son radicales alquílicos de molécula pequeña, en especial, radicales metílicos.
15. Además, los grupos básicos pueden ser radicales de piridina
- 20.
- 25.



5.

en los que



significa un radical alquílico, en especial con 1 a 4 átomos de carbono, un radical cicloalquílico, en especial ciclohexílico o aralquílico, en especial de bencilo, y

10.

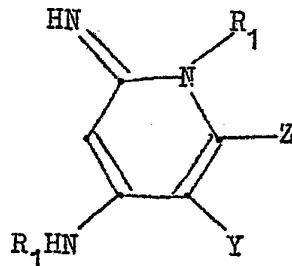
X y n significan lo mismo que se indicó antes.

La palabra "inferior" aplicada a las voces "alquilo", "alcoxilo", "alquilmercapto", "carbaldcoxilo" "alcoxycarbonilo", o bien referido a -sulfonilo y "alquilcarbonylo o-amino" significa que estos grupos presentan a lo sumo 4 átomos de carbono.

15.

Los nuevos colorantes del invento pueden prepararse conforme a métodos conocidos, por ejemplo, mediante el acoplamiento de aminas diazotizadas según definición, de la fórmula D-NH₂ y de componentes de copulación de la fórmula

20.



25.

mediante condensación o cuaternización, incluyéndose en la copulación también la copulación oxidativa.

24



La diazotización de los llamados componentes diazo puede realizarse, por ejemplo, con ayuda de ácidos minerales, en especial el ácido clorhídrico y nitrito sódico, o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosilsulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

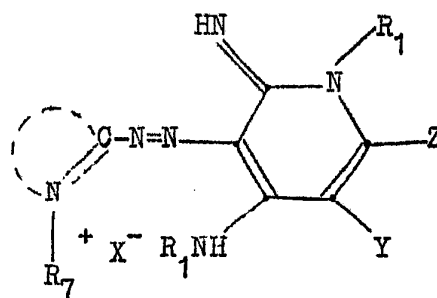
5.

La copulación puede realizarse, por ejemplo, en medio neutro o ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o sustancias tampón o catalizadores parecidos que influyan sobre la velocidad de copulación, como por ejemplo piridina o sus sales.

10.

En el caso de tenerse que preparar un colorante de la fórmula

15.



20.

en la que

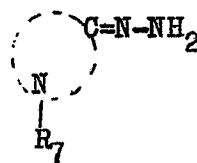
R_1 , Z e Y tienen el significado indicado,

X significa un anión, y

R_7 es un radical alquílico, cicloalquílico o aralquílico,

25.

puede hacerse reaccionar una hidrazona de la fórmula





en la que

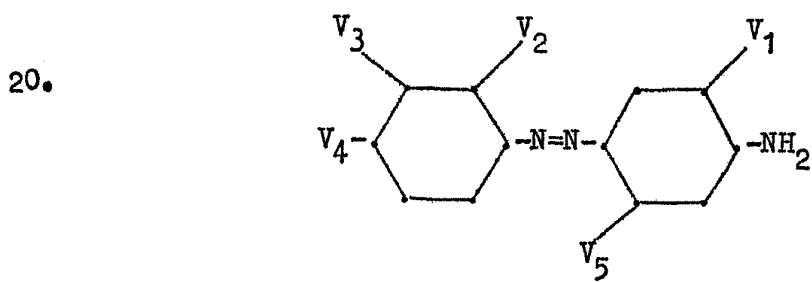
R_7 significa lo mismo que arriba, con los componentes de copulación que a continuación se indican en presencia de medios oxidantes.

5. Entre los componentes diazoicos de la serie bencénica que pueden utilizarse cabe citar, por ejemplo, los siguientes:
- Anilina, cloruro de 4-aminofenaciltrimetilamonio, cloruro de 3-aminofenaciltrietilamonio, bromuro de 4-aminofen
10. alcilhidracina, 1-amino-3 o -4-clorobenceno, 1-amino-4-bromobenceno, 1-amino-2-, -3- o -4-metilbenceno, 1-amino-2-, -3- o -4-nitrobenceno, 1-amino-4-cianobenceno, 1-aminobenceno-3- o -4-metilsulfon, 1-amino-2-clorobenceno-4-metilsulfon, 1-amino-2,5-diclanobenceno, 1-amino-4-carbetoxibenceno,
15. 1-amino-2,4 o -2,5-diclorobenceno, 1-amino-2,4-dibromobenceno, 1-amino-2-metil-4- o -6-clorobenceno, 4-aminodifenilo, 2- o 4-aminodifeniléter, 3- o 4-aminoftalimida, 1-amino-2-trifluormetil-4-clorobenceno, 1-amino-2-trifluormetil-4-clorobenceno, 1-amino-2-ciano-4-clorobenceno, 1-amino-2-
20. -carboxi-metoxi-4-clorobenceno, 1-amino-2-metilsulfonil-4-clorobenceno, 1-amino-2-carbometoxi-4-nitrobenceno, 1-amino-2-fenoxi-4-nitrobenceno, 1-amino-2-cloro-4-cianobenceno, 1-amino-2-cloro-4-nitrobenceno, 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno, 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno, 1-amino-2-cloro-4-
25. -carbetoxibenceno, 1-amino-2-bromo-4-carbohexoxibenceno, 1-amino-2,4-dinitrobenceno, 1-amino-2,4-diclanobenceno, 1-amino-2,6-dicloro-4-cianobenceno, 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenceno, 1-amino-2,5-dicloro-4-nitrobenceno, dimetilamida del ácido 1-amino-2,5 o 2,6-diclorobenceno-4-sulfóni-



- co, beta-cloroetilamida del ácido 1-aminobenceno-4-sulfónico, dimetilamida del ácido 1-amino-2-clorobenceno-4-sulfónico, amida del ácido 1-amino-2,6-dibromo-benceno-4-sulfónico, 1-amino-2,4-dinitro-6-clorobenceno o 1-amino-2,4-dinitro-6-bromobenceno, 1-amino-2,4-diciano-6-clorobenceno, 1-amino-5-cloro-4-ciano-2-nitrobenceno, 1-amino-2,4,6-tricloro-benceno o -tribromobenceno, amida del ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico o -4-sulfónico, N-metil-amida o dietilamida del ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico o -4-sulfónico,
10. dimetilamida 1-amino-2-nitrobenceno-4-etilsulfon, 1-amino-4-nitrobenceno-2-metilsulfón, éster metoxietílico del ácido 1-aminobenceno-4-carboxílico, éster etoxietílico del ácido 1-amino-2-nitro-benceno-4-carboxílico, 1-amino-2-ciano-4-nitrobenceno, 1-amino-2-ciano-4-nitro-6-bromobenceno,
15. 1-amino-2,6-diciano-4-nitrobenceno, 1-amino-2-ciano-4,6-dinitrobenceno y 1-amino-2,4,5-tricloro-benceno.

En calidad de aminobencenos entran en cuenta especialmente los compuestos de la fórmula



25. en la que

- V_1 significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo de metilo, un grupo metoxilo o etoxilo o nitro,
- V_2 significa un átomo de hidrógeno, un átomo de



halógeno,

5. V_3 significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo nitro,
- V_4 significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metoxílico, etoxílico, alcoxicarbonílico, cianico o nitro, y
- V_5 significa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, grupos metílico o metoxílicos.

10. Los componentes diazócicos de la serie azobencénica que son apropiados son, por ejemplo, 4-aminoazobenceno, 4-amino-2'-cloro-azobenceno, 4-amino-2',4'-dicloro-azobenceno, 4-amino-3'-cloro-azobenceno, 4-amino-2'-nitro-azobenceno, 4-amino-3-nitroazobenceno, 4-amino-3'-nitroazobenceno, 4-amino-2-metil-azobenceno, 4-amino-4'-metoxi-azobenceno, 4-amino-3-nitro-2'-cloro-azobenceno, 4-amino-3-nitro-4'-cloro-azobenceno, 4-amino-3-nitro-2',4'-dicloro-azobenceno, 4-amino-3-nitro-4'-metoxi-azobenceno, dietilamida del ácido 4-aminoazobenceno-4'-sulfónico, y éster etílico del ácido 4-amino-2-metilazobenceno-4'-carboxílico.

15. El éster etílico de aminofenoles que en la posición beta del radical etoxílico contienen un denominado grupo básico y que derivan, por ejemplo, del 4-nitro-2-aminofenol, 4,6-dinitro-2-aminofenol, 6-nitro-4-cloro-3-aminofenol, 4-nitro-3-aminofenol, 5-metansulfonil-2-aminofenol, 5-nitro-2-aminotiofenol, N-metilamida del ácido 4-cloro-2-aminofenol-5-sulfónico.

20. Son ejemplos de componentes diazócicos heterocíclicos que se pueden emplear los siguientes: 2-aminotiazol, cloruro de 2-amino-3-metil-tiazol, 2-amino-5-nitrotiazol,



- 2-amino-5-metil-sulfoniltiazol, 2-amino-5-cianotiazol,
2-amino-4-metil-5-nitrotiazol, 2-amino-4-metiltiazol, 2-amino-4-feniltiazol, 2-amino-4-(4'-cloro)-feniltiazol, 2-amino-4-(4'-nitro)-feniltiazol, 3-amino-piridina, 3-aminoquinolina, 3-aminopirazol, 5-amino-1-fenilpirazol, 3-aminoindazol, 3-amino-2-metil-5,7-dinitroindazol, 3-amino-1,2,4-triazol, 3-amino-1-(4'-metoxifenil)-pirazol, 3-amino-5-(metil, etil-, fenil o bencil)-1,2,4-triazol, 2-aminobenzotiazol, 2-amino-6-metilbenzotiazol, 2-amino-6-metoxibenzotiazol, 2-amino-6-metoxibenzotiazol, 2-amino-6-clorobenzotiazol, 2-amino-6-ciano-benzotiazol, 2-amino-6-nitro-benzotiazol, 2-amino-6-carboetoxibenzotiazol, 2-amino-6-metilsulfonilbenzotiazol, 2-amino-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-1,3,5-tiadiazol, 2-amino-4-fenil- o 4-metil-1,3,5-tiadiazol, 5-amino-3-(2', 3' - o 4'-piridil)-1,2,4-tiadiazol, 2-amino-4-fenil-1,3,5-tiadiazol, 2-amino-4-metilo-1,3,5-tiadiazol, 2-amino-4-metiltio-1,3,5-tiadiazol, 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-3-nitro-5-metilsulfoniltiofeno, 2-amino-3-nitro-5-acetiltiofeno, 2-amino-3,5-bis(metilsulfonil)-tiofeno, 5-amino-3-metil-4-nitrocisotiazol, 3-amino-5-nitro-2,1-bencisotiazol, 3-amino-7-bromo-5-nitro-2,1-bencisotiazol, 5-amino-4-nitro-1-metilimidazol, 4-amino-5-bromo-7-nitrobencisotiazol y 4-amino-7-nitro-benzotriazol.

- El componente de copulación es preferentemente una 6-amino-3-ciano-1-alquil-4-alquilamino-dihidropiridina substituida en segunda posición, y que presenta un grupo imino en posición 2, 4 o 6. En segunda posición se encuentran grupos amino, oxido o mercapto alifáticos y aromáticos. Estos compuestos pueden prepararse mediante transformación del



cloruro de 6-amino-2-cloro-3-ciano-1-alkil-4-alkilamino-piridina con una amina primaria o secundaria, un compuesto hidroxilo o mercapto.

5. Como aminas aromáticas transformables cabe citar por ejemplo: naftilamina, anilina y sus derivados, como 1-amino-3-clorobenceno, 1-amino-4-carbetoxibenceno, 1-amino-2,4-dicianbenceno, 1-amino-2-metoxi-4-nitrobenceno, 1-amino-2-metansulfonil-4-clorobenceno, metilaminobenceno, etilaminobenceno, 1-metil-amino-3-clorobenceno, 1-(2'-cloroetoxi)-2-amino-4-nitrobenceno, 1-(2'-cloroetoxi)-2-amino-4,6-dinitrobenceno, 1-(2'-cloroetoxi)-2-amino-5-metansulfonilbenceno, 1-(2'-cloroetoxi)-3-amino-4-cloro-6-nitrobenceno.
- 10.

15. Como aminas alifáticas primarias y secundarias que se pueden utilizar cabe citar: metilamina, etilamina, isopropilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, metoxi-etilamina, metoxipropilamina, isopropoxipropilamina, dimetilamina, dimetilaminopropilamina, dietilamina, cloroetilamina, dimetilaminoetilamina, etanolamina, dietanolamina, propanolamina, bencilamina o ciclohexilamina, morfolina, pirrolidina, piperidina, piperazina y 3-picolilamina.
- 20.

25. En calidad de alcoholes transformables cabe citar por ejemplo, los siguientes: etanol, propanol, isopropanol, butanol, 2-acetoxietanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, fenol y sus derivados substituidos.

Son ejemplos de compuestos de mercapto transformables el etilmercaptano y el tiofenol.

Se prefieren los componentes de copulación siguientes: 3-carbono-amido o 3-ciano-(4-amino-6-imino- o 4-



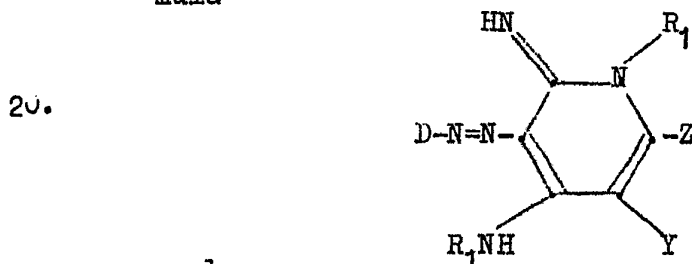
imino-6-amino)-dihidropiridina, los cuales llevan un grupo amino en segunda posición, en especial, un grupo morfolinoico, pirrolidinoico o piperidinoico.

5. Los productos de partida, en especial el cloruro de diaminohalogenpiridina, pueden obtenerse, por ejemplo, según exponen A.L.Cossey y Al, Angew. en su obra Chemie, volumen 84 (1972), pág. 1184.

10. En lugar de un componente diazocico uniforme puede emplearse también una mezcla de dos o más de los componentes diazocicos del invento y en lugar de un componente azoico uniforme puede emplearse una mezcla de dos o más componentes azo conforme al invento.

15. El grupo 3-ciano puede transformarse en caso deseado en el grupo 3-CONH₂ mediante saponificación en ácido sulfúrico concentrado.

En la preparación de los nuevos colorantes del invento mediante condensación se emplea un colorante de la fórmula



en la que

25. D, Z, R₁ e Y tienen el significado indicado más arriba, y en la que el radical Z y/o D contienen, en lugar de un grupo básico, un átomo capaz de reaccionar o un radical capaz de reaccionar, con una amina, hidracina, hidroxilamina ete-rificada o un cloruro de ácido piridincarboxílico o eventual-mente cloruro de ácido aminocarboxílico cuaternario.



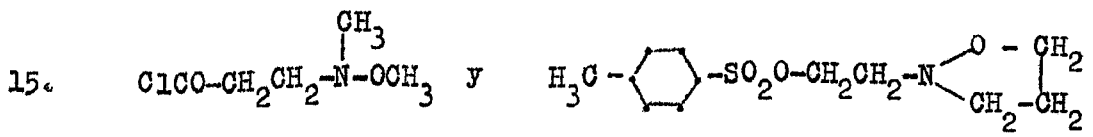
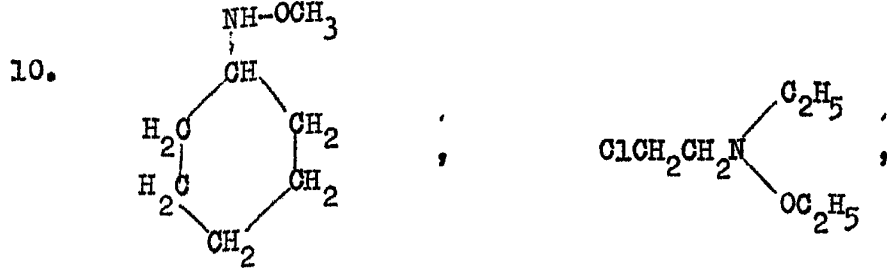
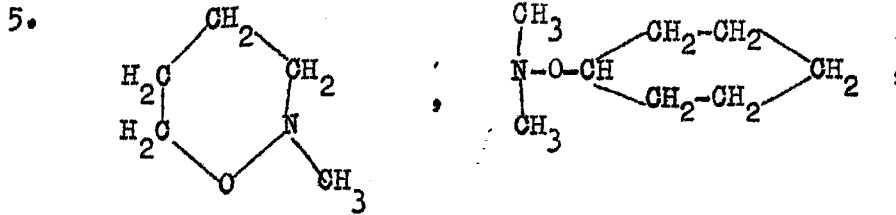
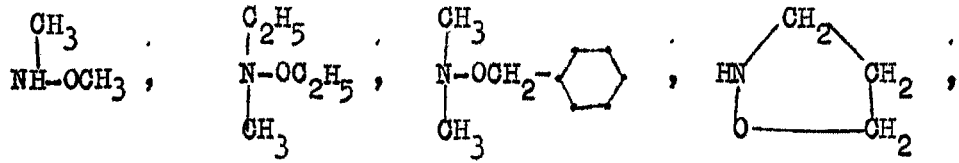
En calidad de átomos o grupos reactivos entran en cuenta: átomos de halógeno, en especial cloro o bromo, grupos estéricos del ácido bencensulfónico, como el para-toluolsulfonato y el bencenosulfonato, grupos estéricos del ácido alquilsulfónico y del ácido alquilsulfónico de molécula pequeña, es decir, con 1 a 4 átomos de carbono, como el sulfato de metilo y el metanosulfonato.

Para la condensación se emplean preferentemente aminas terciarias, hidracinas o hidroxilaminas, porque de esta manera se llega directamente a los colorantes catiónicos del invento con nitrógenos cuaternarios.

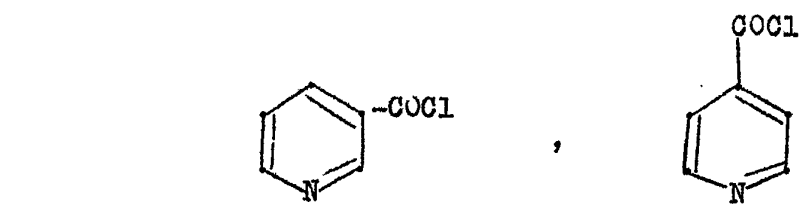
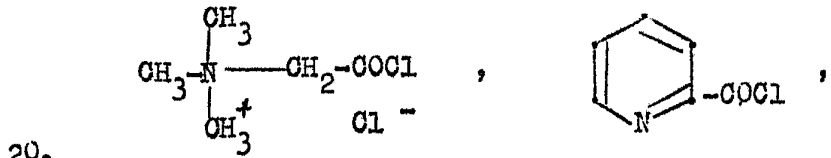
En calidad de tales compuestos cabe citar los siguientes: aminas primarias y secundarias, como metilamina, etilamina, isopropilamina, metoxietilamina, metoxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, etilamina, fenilamina, dietanolamina, propanolamina, bencilamina, ciclohexilamina, pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina, terciarias, como trimetilamina, trietilamina, dimetilnilina, trietanolamina, piridina, picolina, lutidina, N-metil-piperidina, N-metil-piperazina, N-metil-morfolina, quinolina o pirimidina.

Hidracina, como la N-metilhidracina, la N,N-dimetilhidracina, la N,N'-diethylhidracina, la N,N,N'-trimetilhidracina, la N,N,N,N'-tetrametilhidracina, la N-amino-piperidina, la N-aminopirrolidina, el 1,5-diazabicyclo-(0,3,3)octano.

Hidroxilaminas eterificadas, como, por ejemplo:



Cloruros de ácidos orgánicos, como



25.

La transformación del colorante que contiene, por ejemplo, grupos de halógeno o grupos sulfatoalquílicos, con la amina, la hidracina o la hidroxiamina esterificada tiene lugar en un disolvente neutral, por ejemplo en clo-



robenceno, alcoholes o mezclas acuosas de alcoholes o en dimetilformamida, o también sin disolvente, convenientemente a temperatura más elevada en un exceso de hidroxilamina y, eventualmente, con adición de catalizadores por ejemplo,

5. NaJ.

La acilación de un colorante que contenga grupos hidroxílicos acilables o grupos amino, con los citados cloruros de ácidos orgánicos se realiza de preferencia en presencia de agente ácido ligante, como los acetatos alcalinos y alcalinotérreos, el hidrogenocarbonato y el carbonato, o piridina, en un medio orgánico u orgánico acuoso conforme a procedimientos conocidos.

10.

Según otra modalidad de producción, los nuevos colorantes que contienen un átomo de nitrógeno cuaternario pueden obtenerse también cuaternizando mediante agentes alcohilantes los correspondientes colorantes que contienen grupos aminoicos, hidracinoicos o hidroxiaminoicos esterificados no cuaternizados, o grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno. En calidad de agente alcohilante o cuaternizante se puede emplear, por ejemplo: éster de ácidos

15.

fuertes minerales, en especial éster de pequeña molécula del ácido sulfúrico, o ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo, el sulfato de dimetilo, el sulfato de dietilo, el halogenuro de alquilo por ejemplo, cloruro, bromuro o

20.

yoduro de metilo, halanuro de araquilo, por ejemplo, cloruro de bencilo, éster de molécula pequeña, es decir, 1 a 4 átomos de carbono, ácidos alcano-sulfónicos, como por ejemplo éster metílico de los ácidos metanosulfónico, etanosulfónico o butanosulfónico, y éster del ácido ben-

25.



cenosulfónico, los cuales pueden presentar substituyentes suplementarios, como por ejemplo éster metílico, etílico, propílico o butílico del ácido benceno sulfónico, del ácido 2- o 4-metilbencenosulfónico, del ácido 4-clorobencenosulfónico o del ácido 3 o 4-nitrobencenosulfónico.

5. La alcoholación se realiza convenientemente mediante calentamiento en un disolvente orgánico indiferente, como por ejemplo hidrocarburos, como el benceno, el toluol o el xileno; hidrocarburos halogenados, como tetracloruro de carbono, tetracloroetano, clorobenceno, orto-dicloro-benceno, o nitrohidrocarburos, como nitrometano, nitroben-
10. ceno o nitronaftalina. También pueden ser empleados en la alcoholación los anhídridos de ácidos, las amidas ácidas o los nitrilos, como el anhídrido de ácido acético, la dimetil-
15. formamida o el acetonitrilo o también el dimetilsulfóxido. En lugar de un disolvente se puede emplear también un gran excedente de medio de alcoholación. En este caso hay que evitar que la mezcla se caliente excesivamente, pues la reacción es intensamente exotérmica. A pesar de ello, en
20. la mayor parte de los casos, especialmente en presencia de un disolvente orgánico, es necesario calentar exteriormente la mezcla reaccionante para poner en marcha la reacción. En casos especiales, la acilación puede realizarse en medio acuoso o empleando un alcohol, eventualmente en presencia de una pequeña cantidad de yoduro potásico.
25.

En el caso de que sea necesario, se realiza convenientemente la purificación de las sales colorantes mediante dilución en agua, con lo que los colorantes de partida que puedan no haberse transformado pueden ser filtra-



dos como residuo insoluble. El colorante puede separarse de nuevo de la solución acuosa mediante la adición de sales hidrosolubles, por ejemplo cloruro de sodio.

5. El anión de las nuevas sales colorantes corresponde, siempre que no se haya intercambiado, al radical dividido.

10. Los colorantes del invento o sales colorantes son aptas para teñir o estampar las más diversas fibras sintéticas, como por ejemplo las fibras de cloruro de polivinilo, poliamida y poliuretano, además de fibras de poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo fibras de polietilentereftalato, así como, sobre todo, fibras de poliéster y poliamida modificados aniónicamente, pero en especial de polímeros y mezcla de polímeros de acrí-
15. nitrilo y dicianoetilenos asimétricos.

20. Se entiende por fibras de poliacrilonitrilo sobre todo los polímeros que contienen más de 80 % a 95 % de acrílonitrilo; contienen además 5 a 95% de vinilacetato, vinilpiridina, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, éster del ácido acrílico, ácido metacrílico, éster del ácido metacrílico, etc. Estos productos se venden bajo las siguientes marcas :

- "Acrilan 1656" (The Chemstrand Corp., Decatur, Alabama, USA),
"Acrilan 41" (The Chemstrand Corp.),
25. "Creslan" (American Cyanamid Company),
"Orlon 44" (DuPont),
"Crylor HH" (Soc. Rhodiacéta SA, Francia),
"Ieacril N" (Applicazioni Chimice S.p.A., Italia),
"Dyrel" (Union Carbide Chem. Corp.),



- "Exlan" (Japan Exlan Industry Co., Japón),
"Vonnel" (Mitsubishi, Japón),
"Verel" (Tennessee Eastman, Estados Unidos),
"Zefran" (Dow Chemical, Estados Unidos),
5. "Wolorylon" (Filmfabrik Agfa, Wolfen),
"Ssaniw (Unión Soviética),
Así como "Orlón 42", "Dralón", "Courtelle", Etc.

- Con estas fibras, que también pueden ser teñidas mezcladas unas con otras, se obtienen mediante los nuevos
10. colorantes tinciones intensas y homogéneas con buena solidez a la luz y buena solidez en general, en especial buena solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, a las arrugas, a la decatización, al planchado, al roce, a la carbonización, al agua, al agua clorada, al agua de mar, a la
15. limpieza en seco, a la sobretintura y a los disolventes. Los nuevos colorantes del invento poseen entre otras cosas también buena estabilidad ante un pH elevado, buena afinidad, por ejemplo en soluciones acuosas con diferentes valores de pH y una buena solidez al descrudado. Otra ventaja es la buena capacidad de migración. Los colores se
20. caracterizan por sus matices brillantes.

- Los colorantes cuaternizados e hidrosolubles son por lo general poco sensibles a los electrolitos y presentan en parte una buena solubilidad en agua o disolventes
25. polares. La tinción con los colorantes cuaternizados e hidrosolubles se produce por lo general en un medio acuoso, neutral o ácido, a temperatura de ebullición a la presión atmosférica o en recipientes cerrados a temperatura más elevada y a mayor presión.



Dichos colores pueden ser llevados también mediante estampado. Para dicho fin se emplea por ejemplo una pasta de estampar que contiene el colorante junto con los productos tintóreos auxiliares de uso corriente. Son también apropiados para teñir en masa productos de polimerización de acrílico, así como de otras masas plásticas, eventualmente disueltas, en matices brillantes y sólidos al lavado, así como para teñir colores oleosos o esmaltes, o finalmente, también para teñir papel y algodón mordentado.

Los nuevos colorantes básicos que contienen como grupo básico un átomo de nitrógeno primario, secundario o terciario o son poco solubles en agua, se emplean convenientemente en forma finamente dividida y con la adición de agentes dispersantes, como jabón lejía de celulosa al sulfito o detergentes sintéticos, o una combinación de distintos humectantes y dispersantes. Normalmente es apropiado transferir estos colorantes antes de teñir a un preparado tintéreo, que contiene un dispersante y un colorante finamente dividido en forma tal que al diluir con agua el preparado de colorante se forma una dispersión fina. Dichos preparados de colorante pueden obtenerse mediante molienda del colorante en aparatos molturadores de gran eficacia, en estado seco o húmedo, con o sin adición de dispersantes durante el proceso de la molienda. Son también apropiadas para teñir y estampar las más diferentes fibras semisintéticas y completamente sintéticas, como por ejemplo, fibras de acetato de celulosa, poliolefina, por ejemplo, fibras modificadas de polipropileno, po-



liéster, cloruro de polivinilo, poliamida o poliuretano, pero en especial, las fibras de poliacrinitrilo.

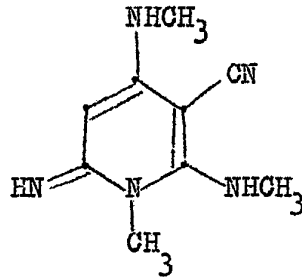
5. Las tinciones más intensas se consiguen cuando el tejido se realiza convenientemente a temperaturas más elevadas, por ejemplo, a la de ebullición. Es ventajoso añadir un dispersante y que el baño tintóreo sea ligeramente ácido, por ejemplo mediante la adición de un ácido débil, por ejemplo ácido acético.

10. Los colorantes presentes pueden ser transferidos también mediante estampado. Con dicho fin se emplea un tinte que además de los agentes auxiliares usuales en esta - pación como humectantes y espesantes, contenga el colorante dispersante finamente, eventualmente mezclado con otros colorantes.

15. A menos que se especifique otra cosa, las partes de los ejemplos siguientes significan partes ponderales, los tantos por ciento se indican en peso y las temperaturas en grados celsius.

INSTRUCCION 1

20. Se calientan en un autoclave 4,66 g de cloruro de 6-amino-2-cloro-3-ciano-1-metil-4-metileminopiridina, 10 cc de etanol y 10 cc de metilamino acuoso al 35% durante 10 horas hasta 180° C. Una vez enfriado, se añaden 2 g de carbonato de sodio y se destila el exceso de amina y
25. las restantes partes volátiles, con vapor de agua. Se extrae el residuo con cloroformo, se seca el extracto con sulfato de sodio calcinado y se destila en vacío el disolvente. El residuo que viene representado por la fórmula



5.

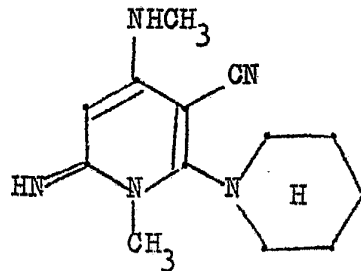
y se presenta en forma de polvo ligeramente amarillo, puede emplearse directamente como componente de copulación.

INSTRUCCION 2

10. Se calientan hasta 130°C durante 12 horas en un autoclave 4,66 g de cloruro de 6-amino-2-cloro-3-ciano-1-metil-4-metilamino-piridina, 10 cc de etanol y 8,5 g de piperidina. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se agregan 2 g de carbonato de sodio y se destilan con vapor de agua el exceso de amina y los restantes componentes volátiles. Se extrae el residuo con cloroformo. El

15. extracto de cloroformo se seca con sulfato de calcio calcinado y luego se destila el disolvente en vacío. El residuo que viene representado por la fórmula

20.



25.

y que se presenta como un aceite viscoso incoloro, puede ser empleado directamente como componente de copulación.

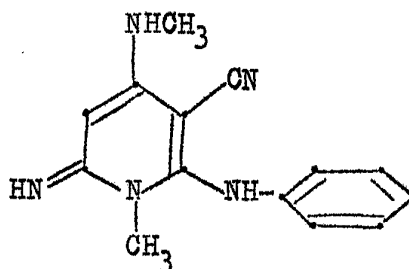
INSTRUCCION 3

Se calientan 4,66 partes de cloruro de 6-amino-



5. -2-cloro-3-ciano-1-metil-4-metileminopiridina y 12 partes de anilina durante 12 horas hasta 170°C. Después de enfriar se añaden 4 partes de carbonato de sodio y se destila con vapor de agua el exceso de amina. Se filtra el producto precipitado, se enjuaga con agua fría neutral y se seca. El polvo ligeramente castaño de fórmula

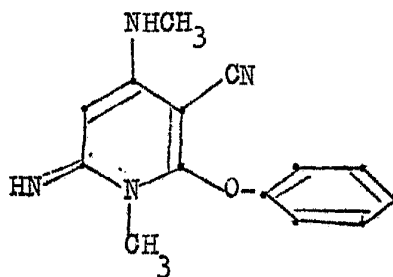
10.



15. que se obtiene, puede emplearse como componente de copulación.

INSTRUCCION 4

20. Se calientan 7 partes de cloruro de 6-amino-2-cloro-3-ciano-1-metil-4-metilaminopiridina, 21 partes de fenol y 3,5 partes de carbonato de calcio durante 24 horas hasta 160 a 170°C. Una vez enfriado se regula la mezcla reaccionante en forma alcalina a la fenoltaleína con una solución 2n de sodiohidróxido y se filtra el producto precipitado, se enjuaga con agua y se seca. Se extrae el polvo castaño con acetona caliente. Se separa el extracto y
25. se destila en vacío el disolvente. El producto que se obtiene, que corresponde a la fórmula



5.

y que se presenta en forma de polvo ligeramente castaño; se emplea como componente de copulación.

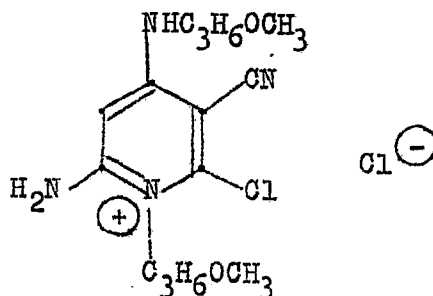
10. Si en lugar de fenol se emplea una cantidad correspondiente de tiofenol, se obtiene el correspondiente producto tio.

INSTRUCCION 5

15. Se disuelven 62,4 partes de metoxipropilamida del ácido cianacético en 125 volúmenes de cloroformo, y se instalan a la temperatura de 50 hasta 55° C, 61,4 partes de cloruro de oxifósforo. Se calienta a reflujo la mezcla durante 12 horas. Luego se destila en vacío el disolvente y se trata el residuo con 30 volúmenes de alcohol metílico.

20. Se agita la masa viscosa de 3 hasta 4 horas a 0° hasta 5° C, hasta que la cristalización termina. Se filtra el producto, se lava con un poco de alcohol metílico frío y se exprime bien. Los cristales ligeramente amarillos de punto de ebullición a 160 hasta 165° C que así se obtienen, corresponden a la fórmula

25.





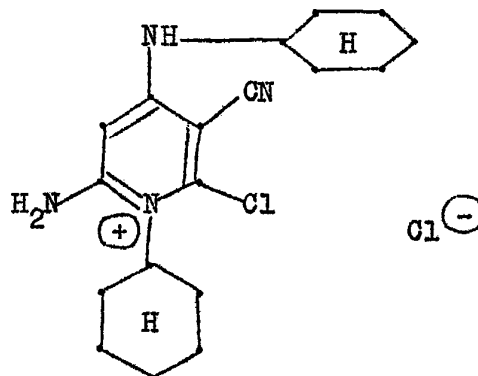
y se emplean para la preparación de los componentes de copulación.

INSTRUCCION 6

5. Se disuelven 66,4 partes de ciclohexilamida del ácido cianacético en 200 volúmenes de cloroformo, y se instilan, a la temperatura de 50 hasta 55°C, 61,4 partes de cloruro de oxifósforo. Se calienta a reflujo la mezcla durante 12 horas. Luego se destila en vacío el disolvente y se trata el residuo con 100 volúmenes de alcohol metílico.

10. Después de agitar durante 2 a 3 horas, se filtra el producto cristalizado y se enjuaga con alcohol metílico frío. El producto amarillo recristalizado a partir del alcohol metílico posee un punto de ebullición de 195 a 196°C y corresponde a la fórmula

15.



20.

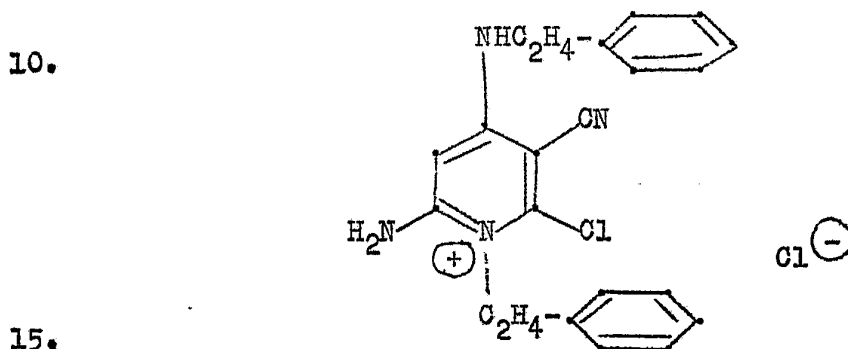
25. Este producto se emplea en la preparación de los componentes de copulación.

INSTRUCCION 7

Se disuelven 75,2 partes de feniletilamida del ácido cianacético en 200 volúmenes de cloroformo, y se instilan, a 50 hasta 55°C, 61,4 partes de cloruro de oxifósforo.



fósforo. Se calienta la mezcla a reflujo durante 12 horas. Luego se destila en vacío el disolvente y se trata el residuo con 30 volúmenes de alcohol metílico. Después de agitar a 5 hasta 10°C durante 3 horas, se filtra el producto cristalizado y se enjuaga con alcohol metílico frío. El producto amarillo recristalizado a partir del alcohol metílico posee un punto de ebullición de 234 a 235° C y corresponde a la fórmula



Este producto se emplea en la preparación de los componentes de copulación.

20. INSTRUCCION 8

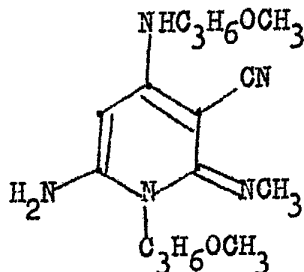
Se calientan en un autoclave 10,5 partes de cloruro de 6-amino-2-cloro-3-ciano-1-metoxipropil-4-metoxipropilaminopiridina, 15 partes de alcohol y 26,6 partes de solución de metilamina al 35%, durante 12 horas hasta 170° C. Una vez enfriado, se agregan 3 partes de carbonato sódico y se destilan el exceso de amina y los otros componentes volátiles con vapor de agua. Se extrae el residuo con cloroformo, se seca el extracto con sulfato de sodio calcinado y se destila en vacío el disolvente. El residuo

25.



corresponde a la fórmula

5.



10.

y se presenta en forma de aceite viscoso, el cual se emplea como componente de copulación.

INSTRUCCION 9

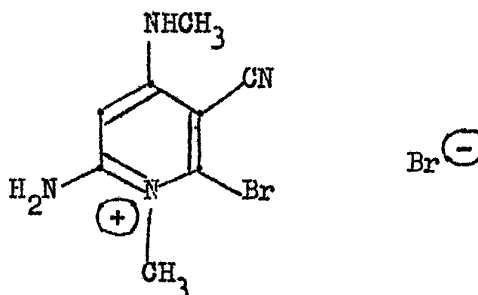
15.

Se disuelven 9,8 partes de metilamida del ácido cianacético en 50 volúmenes de cloroformo. Se enfría luego y se añaden 28,7 partes de bromuro de oxifósforo. Se calienta lentamente la mezcla reaccionante hasta 60°C y luego a la temperatura de reflujo durante 12 horas. Se enfría la suspensión hasta la temperatura de 0 a 5°C y se filtra. El residuo se recristaliza a partir de alcohol metílico.

20.

El producto amarillo que se obtiene posee un punto de ebullición de 242 a 244°C y corresponde a la fórmula

25.



Este producto se transforma con agentes nucleofílicos análogos al cloro, en componentes de copulación.



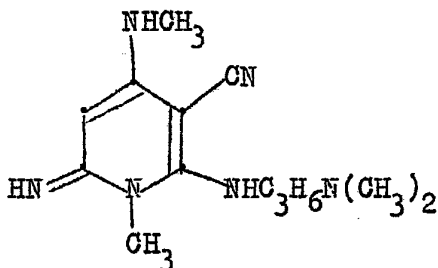
INSTRUCCION 10

Se calientan en un autoclave 7 partes de cloruro de 6-amino-2-cloro-3-ciano-1-metil-4-metilaminopiridina, 15 partes de alcohol y 15,3 partes de 3-dimetil-amino-1-propilamina durante 12 horas a 170 a 180°C.

5.

Se enfría, se añaden 3 partes de carbonato de sodio y se destila con vapor de agua el exceso de amina y los restantes componentes volátiles. Se extrae el residuo con cloroformo. Se seca el extracto de cloroformo con sulfato de sodio calcinado y luego se destila en vacío el disolvente. El residuo corresponde a la fórmula

10.



15.

y se presenta en forma de aceite viscoso castaño. Este producto se emplea como componente de copulación.

EJEMPLO 1

20.

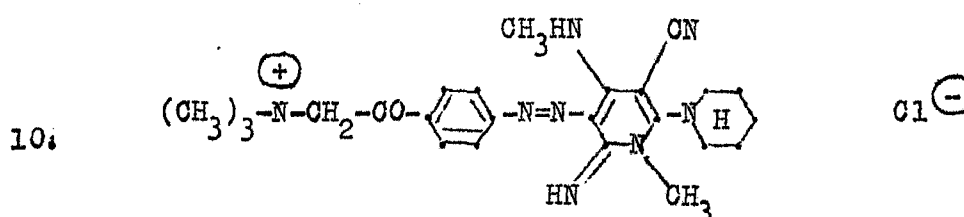
Se disuelven en 20 cc de agua, 4,57 g del cloruro de aminofenanciltrimetilamonio obtenidos en la reacción de cloruro de 4-aminofenacilo con trimetilamina; la solución se trata con 8 volúmenes de ácido clorhídrico y se diazoa a la temperatura de 0 a 5°C mediante la adición de 5 volúmenes de solución 4n de nitrito de sodio.

25.

Esta solución se añade luego a la temperatura de 0 a 5°C a una solución de 4,9 g de 3-ciano-6-imino-1-metil-4-metilamino-2-piperidino-1,2-dihidropiridina en 30 cc de etanol, se regula de manera que sea neutral al rojo



5. congo mediante la adición de solución de acetato de sodio, y una vez terminada la copulación del colorante formado se precipita con una solución de cloruro de sodio al 10%. Se filtra el colorante, se disuelve en agua caliente y después de filtrar la solución se salifica el filtrado con cloruro de sodio. Se filtra y se seca el colorante precipitado que corresponde a la fórmula

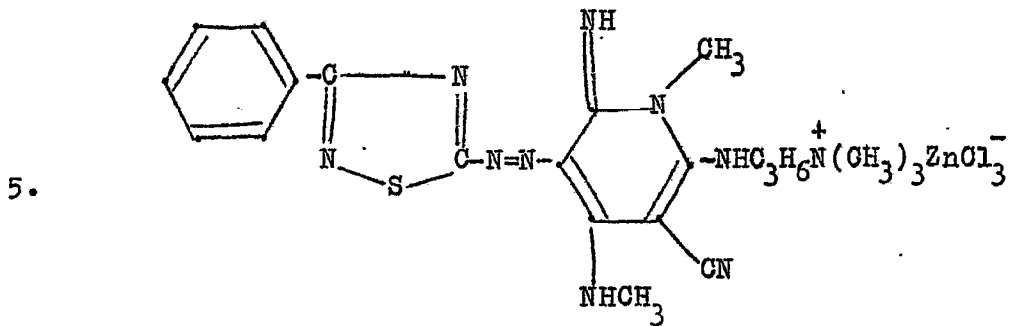


Este colorante tiñe las fibras de poliacrinitrilo en tonos naranja de excelente solidez.

EJEMPLO 2

15. Se disuelven 3,54 partes de 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol en 20 volúmenes de ácido fórmico. Se agregan, a la temperatura de 0 a 5°C 1,4 partes de nitrito de sodio y se agita durante 30 minutos. Se añaden luego 0,05 partes de ácido sulfamínico. A continuación se añaden 7,8 partes
20. de metosulfato de 3(3'-ciano 1-metil-4'-metilamino-6'-amino-1',6'dihidropiridin-2'-)aminopropil-1-trimetilamonio y se enjuaga con 10 volúmenes de ácido fórmico. Se calienta lentamente hasta 60°C la mezcla y se agita a esta temperatura durante 2 horas. Se diluye la pasta con agua, se disuelve en caliente y después de filtrar se salifica el
25. filtrado con cloruro de sodio y cloruro de cinc.

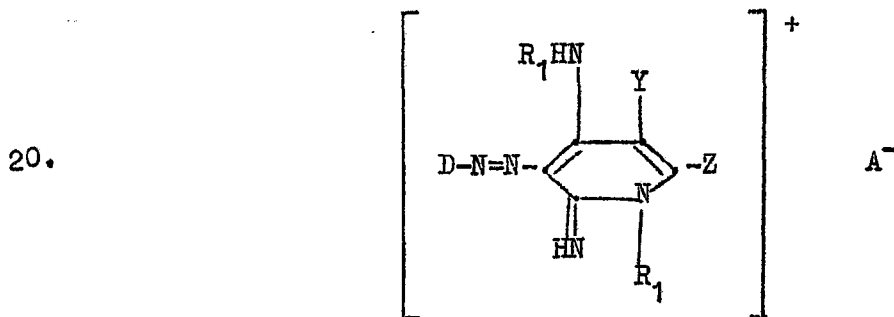
Se filtra y se seca el colorante precipitado que corresponde a la fórmula



10. Este colorante tiñe las fibras de poliacrinitri-
lo en tonos naranja con muy buena solidez.

El componente de copulación se obtiene mediante acilación del producto intermedio descrito en la instrucción 10 con sulfato de dimetilo en una solución de clorobenceno.

15. De manera análoga se obtienen otros colorantes de la fórmula



25. en la que los símbolos

A, D, R₁, Y y Z poseen el significado que se indica en la tabla siguiente:



TABLA 1

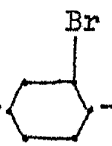





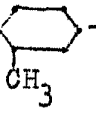


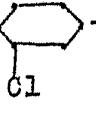





D	R ₁	Z	Y	A	Color
$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CO}-$ 	$-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ $\quad $ $\quad \text{CH}_3$	-NH-ciclo pentiló	CN	Br	gualdo
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCH}_2\text{CO}-$ 	-CH ₃	-NHC ₆ H ₅	"	Cl	"
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}-$  $\quad $ $\quad \text{NHCOCH}_3$	"	-OC ₆ H ₅	"	"	amarillo
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CO}-$  $\quad $ $\quad \text{OC}_2\text{H}_5$	-ciclohexilo	morfolino	"	"	gualdo
 $\text{CH}_2\text{CO}-$  $-\text{N}=\text{N}-$ 	-CH ₃	$-\text{NHC}_3\text{H}_6$ $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	"	"	naranja
 $\text{CH}_2\text{CO}-$  $-\text{N}=\text{N}-$ 	"	$-\text{NHC}_6\text{H}_4$ $\text{OCH}_3(\text{p})$	"	CH ₃ COO	"
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NCH}_2\text{CO}-$  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 	"	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	CONH ₂	Cl	"
$\text{O}_2\text{N}-$  $\quad $ $\quad \text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2-$ 	-CH(CH ₃) ₂	 $-\text{NHCH}_2$	CN	Cl	"



TABLA 1 (cont.)

D	R ₁	Z	Y	A	Color
	-C ₃ H ₆ OCH ₃	-NHCH(CH ₃)C ₂ H ₅	CN	Br	naranja
	-C ₄ H ₉	-NHC ₆ H ₄ OCH ₃ (O)	CONH ₂	Cl	"
	-C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	-NHC ₄ H ₈ OH	CN	Br	amarillo
	-CH ₃	-NHCH(CH ₃) ₂	"	I	gualdo
	-ciclopentil	-NHC ₃ H ₆ OCH ₃	"	CH ₃ SO ₄	"
	-C ₃ H ₆ OCH(CH ₃) ₂	-NHC ₄ H ₉	"	"	naranja rojizo
	-C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₄ C ₆ H ₅	"	C ₇ H ₇ SO ₃	"
	-CH ₂ C ₆ H ₅	morfolino	"	C ₆ H ₅ SO ₃	naranja
	-C ₂ H ₅	-SC ₆ H ₅	"	$\frac{1}{3}$ PO ₄	gualdo



TABLA 1 (cont.)

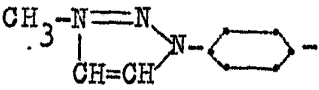

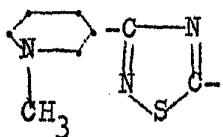
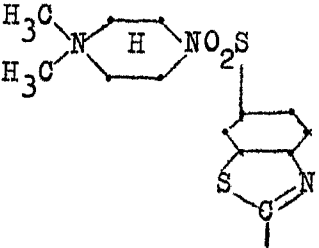
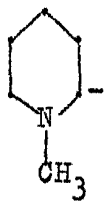
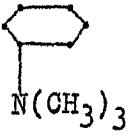
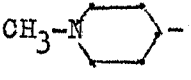
D	R ₁	Z	Y	A	Color
	-C ₃ H ₆ OCH ₃	-N(CH ₃) ₂	CN	CH ₃ SO ₄	naranja
	-C ₂ H ₅	pirrolidino	"	"	"
	-CH ₃	-NHC ₆ H ₄ Br	"	$\frac{1}{2}$ SO ₄	"
	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-NHC ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	"	C ₆ H ₅ SO ₃	escarlata
	-CH ₃	-NHC ₆ H ₁₃	"	$\frac{1}{2}$ SO ₄	naranja
	"	-NHCH ₃	"	Cl	amarillo
	-C ₃ H ₇	-N(C ₄ H ₉) ₂	"	ZnCl ₃	naranja
4-nitrofenilo	-CH ₃	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	"	Cl	"
5-nitrotiazolil-2	-C ₃ H ₆ OCH ₃	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₃	"	CH ₃ SO ₄	violeta rojizo



TABLA 1 (cont.)

D	R ₁	Z	Y	A	Color
4-nitro-2-tri-fluormetilfenilo	-CH ₃		CN	C ₆ H ₅ SO ₃	escarlata
4-(4'-nitrofenil)-azofenilo	-CHC ₂ H ₅ CH ₃		"	Br	naranja
2-cloro-4-nitrofenilo	-CH ₃		"	C ₂ H ₅ SO ₄	escarlata
2,5-dicloro-4-dimetilamino sulfonilfenilo	-C ₂ H ₅		"	C ₇ H ₇ SO ₃	naranja
4-fenilazofenilo	-C ₂ H ₄ C ₆ H ₅		CONH ₂	Cl	escarlata
5-nitro-7-bromo-2,1-bencisotiazolil-3	-C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅		CN	C ₂ H ₅ SO ₄	azul
2,6-dicloro-4-bitrofenilo	"		"	Cl	escarlata
5-acetil-3-nitrotiofenil-2	-ciclohexilo		"	Br	rubi
3-metiltio-1,2,4-tiadiazolil-5	-CH ₃		"	CH ₃ SO ₄	naranja
6-metilsulfonil benzotiazolil-2	-C ₂ H ₅		"	"	escarlata
2-etoxicarbonil-4-nitrofenilo	-C ₄ H ₉		"	Br	"
6-cloro-2,4-dinitrofenilo	-C ₂ H ₄ C ₆ H ₅		"	C ₇ H ₇ SO ₃	rojo
6-bromo-2-ciano-4-nitrofenilo	"		"	Cl	rubi

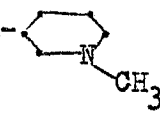
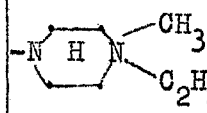
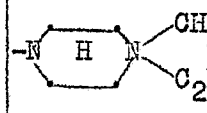
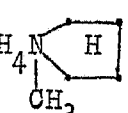
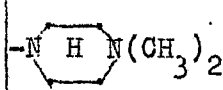
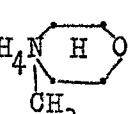
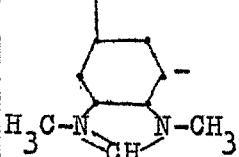


TABLA 1 (cont.)

D	R ₁	Z	Y	A	Color
1-metil-4-nitroimidazolil-5	-C ₆ H ₁₃		CN	Br	escarlata
2-ciano-4,6-dinitrofenilo	-CH ₃	-NHC ₆ H ₁₂ N(CH ₃) ₃	CN	1/2SO ₄	rubí
2-metoxi-5-nitrofenilo	-ciclohexilo	-NHC ₂ H ₄ OCO-	"	1/3PO ₄	amarillo
2,6-dicloro-4-aminosulfonilfenilo	-C ₃ H ₇	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂ 	"	Br	naranja
4-azofenil-2-nitrofenilo	-ciclohexilo	-NHC ₂ H ₄ OCOCH ₂ N(CH ₃) ₃	"	HSO ₄	rojo
2,4-diciclanofenilo	-ciclopentilo	-NHC ₂ H ₄ N-	"	I	naranja
1-fenil-3-metilpirazolil-5	-CH ₃	-NHC ₂ H ₄ N-	"	CH ₃ COO	amarillo
5,6-diclorobenzotiazolil-2	-C ₃ H ₆ OCH(CH ₃) ₂	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂ 	"	Cl	escarlata
3-metil-4-nitro-1,2-isotiazolil-5	-C ₃ H ₇	-N H N(CH ₃) ₂ 	"	C ₇ H ₇ SO ₃	rubí
2-metil-4-nitrofenilo	-C ₅ H ₁₁	-NHC ₆ H ₄ C ₂ H ₄ N(CH ₃) ₃ (p)	CONE ₂	Cl	escarlata
4-dimetilaminocarbonilfenilo	-C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂ 	CN	C ₂ H ₅ SO ₄	gualda
2,4-dinitrofenilo	-CH ₃	-NHC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₃	"	"	rojo
4-metoxi-2-nitrofenilo	-C ₂ H ₅	-NHC ₆ H ₁₂ N(CH ₃) ₃	"	Cl	naranja

24 JUN 1954

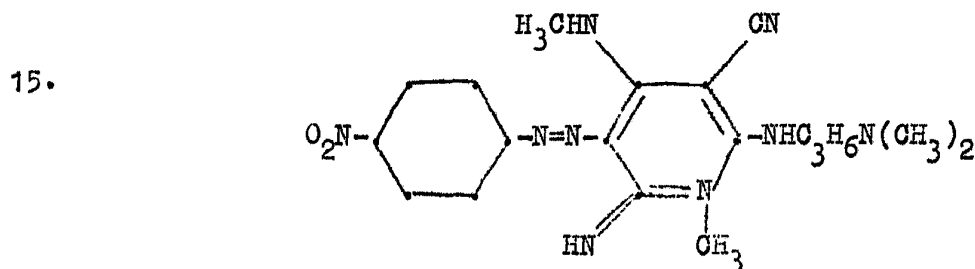
TABLA 1 (cont.)

D	R ₁	Z	Y	A	Color
4-etilaminosulfonylmetilo	-C ₂ H ₅	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CN	Cl	naranja
5-fenil-1,3,4-tiadiazolil-2	-ciclopentilo	-NHC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂ NH ₂	"	CH ₃ SO ₃	amarillo rojizo
2-metil-5-nitrofenilo	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₆ H ₄ CH ₂ N(CH ₃) ₃ (p)	"	Cl	amarillo
2-etoxi-4-nitrofenilo	-CH ₃	-NHC ₆ H ₄ OC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₃ (p)	"	CH ₃ SO ₄	escarlata
3-fenilo-1,2,4-tiadiazolil-5	"	-NHCH ₂ - 	"	C ₆ H ₅ SO ₃	naranja
2,6-dibromo-4-nitrofenilo	-C ₃ H ₇		"	Br	escarlata
2,4,5-tricloro- fenilo	-CH ₃		"	"	amarillo
2-ciano-4-nitrofenilo	-C ₄ H ₉	-NHC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₃	"	C ₂ H ₅ SO ₄	escarlata
5-nitroindazolil-3	-CH ₃	-NHC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ CONH ₂	"	1/2 SO ₄	naranja
2,6-dician-4-nitrofenilo	-C ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₄ N 	"	CH ₃ SO ₄	rubí
5-nitro-2,1-benzisotiazolil-3	"	-N  N(CH ₃) ₂	"	Cl	violeta
4-butilsulfonyl fenilo	-CH ₂ C ₆ H ₅	-NHC ₂ H ₄ N 	"	CH ₃ SO ₄	naranja
	-C ₃ H ₇	-N(C ₂ H ₅) ₂	"	"	"



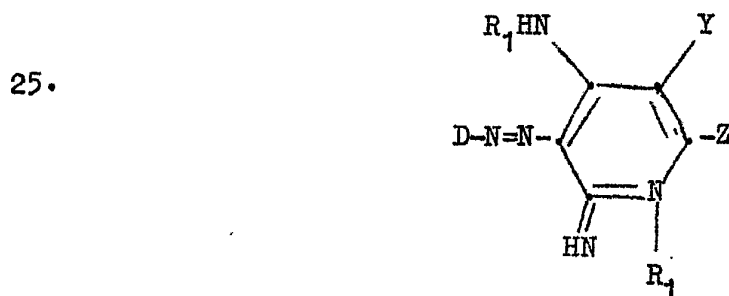
EJEMPLO 3

Se agitan 2,76 partes de 4-nitroanilina con 8 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y se mezclan agitando en una mezcla de 80 partes de hielo y agua. Se diazotiza la suspensión con 5 volúmenes de solución 4n de nitrito de sodio, a la temperatura de 0 a 5°C. Se añade la solución diazoica a una solución de 5,24 partes de 2-dimetil-amino propilamino-3-ciano-1-metilo-4-metileamino-6-imino-1,6-dihidropiridina en 40 partes de alcohol. Una vez terminada la copulación se regula la mezcla a un pH de 8 con una solución de hidróxido de sodio. Se filtra el colorante precipitado, se enjuaga con agua y se seca. El colorante corresponde a la fórmula



20. y tinte las fibras de poliacrinitrilo de color naranja con muy buena solidez.

De manera semejante se obtienen otros colorantes de la fórmula





en la que los símbolos D, R₁, Y y Z poseen la significación que se indican en la tabla siguiente:

TABLA 2






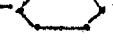
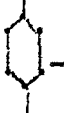

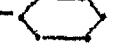

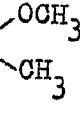

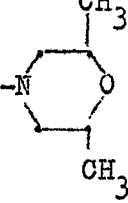
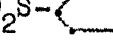
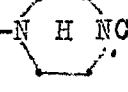
D	R ₁	Z	Y	Color
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}-$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{NHC}_3\text{H}_6\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	CN	gualda
 $\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-$ 	"	$-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5(\text{p})$	CONH ₂	naranja
C_2H_5 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}-$  $-\text{N}=\text{N}$ 	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$	CN	"
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_6\text{C}_3\text{HNO}_2-$  $-\text{N}=\text{N}$ 	$-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_3$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	"	escarlata
 $\text{N}-\text{H}_4\text{C}_2\text{HNO}_2-$ 	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(\text{p})$	"	amarillo
$\text{O}_2\text{N}-$  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{N}$ 	$-\text{CH}_3$	$-\text{NH}-$ ciclohexilo	"	naranja
$\text{O}_2\text{N}-$  $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	"		CONH ₂	escarlata
$(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{NH}_4\text{C}_2\text{HNO}_2\text{S}-$ 	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{N H NCOCH}_3$ 	CN	naranja



TABLA 2 (cont.)

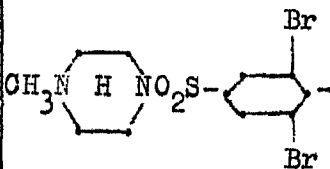

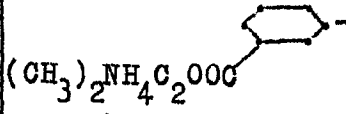
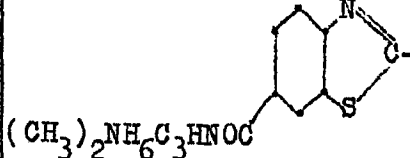
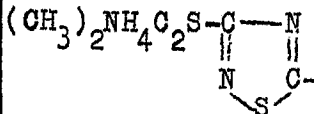


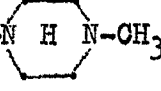



D	R ₁	Z	Y	Color
	-CH ₂ - 	-NHC ₃ H ₇	CN	escarlata
	-C ₂ H ₅	-NHCH(CH ₃) ₂	"	amarillo
	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-NHC ₆ H ₄ CH ₃ (m)	"	escarlata
	-C ₂ H ₅	-NH-CH ₂ - 	"	naranja
2-bromo-4-nitrofenilo	-CH ₃	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	CQNH ₂	escarlata
4-fenilazofenilo	"	-NHC ₆ H ₄ OC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂ (p)	CN	naranja
6-nitrobenzotiazolil-2	-C ₃ H ₆ OCH ₃	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	"	rojo
4-metoxycarbonilfenilo	-C ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₄ N-OCH ₃ CH ₃	"	gualda
2,6-dicloro-4-etilamino-sulfonilfenilo	"	-NHC ₂ H ₄ N 	"	naranja
3-fenil-1,2,4-tiadiazolil-5	-CH ₃	-N  -CH ₃	"	"
5-clorindazolil-3	-CH(CH ₃) ₂	-NHC ₆ H ₄ CH ₂ N(CH ₃) ₂ (p)	"	"



TABLA 2 (cont.)

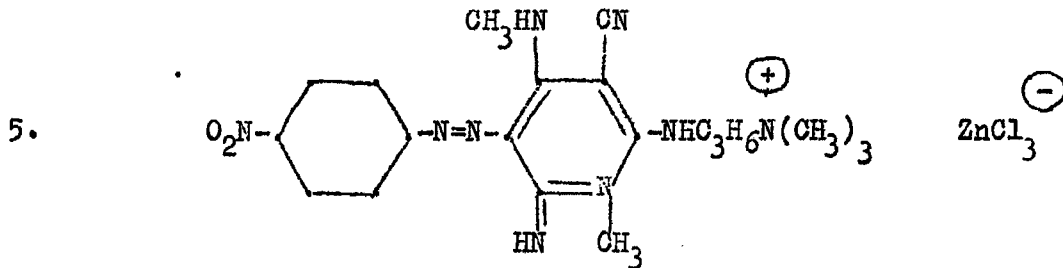
D	R ₁	Z	Y	Color
5-acetil-3-nitrofenilo-2	-C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	-NHC ₂ H ₄ 	CN	viola rojizo
5-metilsulfoniltiazolil-2	-C ₃ H ₆ OC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	CONH ₂	viola
2-etil-5-nitrofenilo	ciclohexilo	-NHC ₂ H ₄ N-OC ₂ H ₅ C ₂ H ₅	CN	amarillo
2-cloro-4-nitrofenilo	-CH ₃		"	naranja
3-metil-4-nitro-1,2-isotiazolil-5	C ₃ H ₇	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	"	viola rojizo
5-clorobenzo-2,1-isotiazolil-3	C ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	"	"
2-ciano-4-nitrofenilo	-CH ₃	 -N(CH ₃) ₂	"	escarla ta
2,4-dinitrofenilo	"	-NHC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂	"	rojo
4-omega-dimetilaminoacetilfenilo	"	"	"	gualda

EJEMPLO 4

Se disuelven en caliente 4,11 partes del colorante que fué descrito en el Ejemplo 3 en 150 partes de clorobenceno. Se instilan 1,9 partes de dimetilsulfato, disuelto en 10 partes de clorobenceno, y se agita la mezola reaccionante durante 3 horas a la temperatura de 95 a 100°C. Una vez enfriada se filtra la suspensión. Se disuelve en agua caliente el residuo de la filtración y después de filtrar la solución se salifica el filtrado con cloruro sódico y

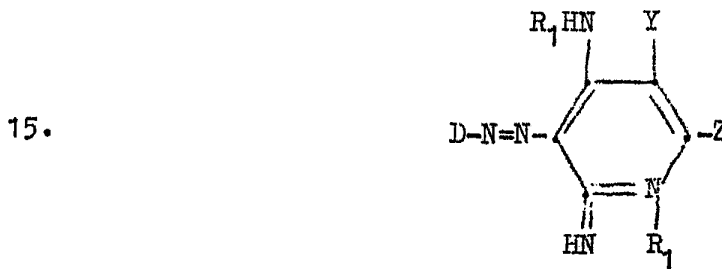


cloruro de cinc. Se filtra y se seca el colorante precipitado de la fórmula



Este colorante tñe las fibras de poliacrilonitrilo de color naranja con muy buena solidez en general.

De manera semejante se obtienen otros colorantes mediante acilación de los colorantes de la fórmula



que se mencionan en la tabla siguiente, con los acilantes que se indican en la penúltima columna de dicha tabla.

TABLA 3

D	R ₁	Z	Y	Acilante	Color
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CO}-$	C_2H_5	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$	ON	$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{CH}_3$	gualdo
$(\text{CH}_3)_2\text{NE}_6\text{C}_3\text{HNO}_2\text{S}$	C_3H_7	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	escarlata



TABLA 3 (cont.)

D	R ₁	Z	Y	Acilante	Color
	CH ₃	-NHCH(CH ₃) ₂	CN	(CH ₃) ₂ SO ₄	naranja
	C ₂ H ₅	-NHCH ₃	"	"	"
	CH ₃		"	"	"
	"	-NHC ₆ H ₅	CONH ₂	(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	"
	C ₃ H ₆ OCH ₃	OC ₆ H ₅	CN	C ₆ H ₅ SO ₃ CH ₃	amarillo
2,6-dicloro-4-nitrofe- nilo	CH ₃	-NHC ₂ H ₄ -	"	(CH ₃) ₂ SO ₄	escarla ta
4-cloro-2-cianofenilo	C ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₄ -	"	"	naranja

25.

Se obtienen colorantes con parecidas buenas propiedades cuaternizando los colorantes que figuran en la Tabla 2 con uno de los siguientes cuaternizantes:

dimetilsulfato,

di etilsulfato,



- yoduro de etilo,
bromuro de butilo,
cloruro de bencilo,
2-cloroetanol;
5. etiléster del ácido 2-cloropropiónico,
amida del ácido 2-bromopropiónico,
metiléster del ácido para-toluolsulfónico,
etiléster del ácido bencensulfónico y
óxido de etilo en ácido acético.
10. EJEMPLO 5
- Se mezclan a la temperatura de 0 a 10°C, 1,5 g de nitrito de sodio en 18 g de ácido sulfúrico concentrado; se calienta la mezcla hasta 65°C, hasta que se forma una solución clara, se enfría luego hasta 0°C y se trata gota a gota
15. con 20 volúmenes de una mezcla de ácido acético glacial y ácido propiónico en la relación 4:1. En la solución así obtenida y enfriada se instila una solución de 2 g de 2-amino tiazol en 20 volúmenes de una mezcla de ácido acético glacial y de ácido propiónico (4:1); se agita la mezcla reaccionante durante 3 horas a la temperatura de 0 a 5°C y luego
20. se mezcla en porciones con 1,5 g de urea. La solución diazo así obtenida se vierte en una solución de 3,82 g de 6-amino-3-ciano-1-metil-4-metilamino-2-metilimino-1,2-dihidro piridina en 40 cc de etanol. Se agita la mezcla durante 2
25. horas y luego se hace neutral al rojo congo con una solución de acetato de sodio. Una vez terminada la copulación se diluye con agua y se filtra el colorante precipitado, se enjuaga con agua y se seca.

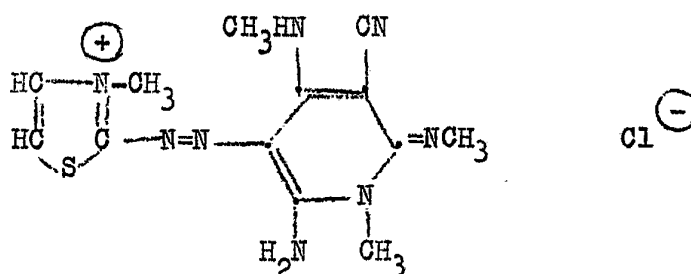
Se disuelven en caliente 3,02 g del colorante ob-



- tenido en 60 g de clorobenceno, se mezclan gota a gota con 1,9 g de sulfato de dimetilo disuelto en 10 g de clorobenceno, y se agita la mezcla reaccionante durante 3 horas a la temperatura de 95 a 100°C. Una vez enfriado se filtra la suspensión separada, se disuelve el residuo en agua caliente, se filtra, se precipita el colorante del filtrado salificando con cloruro de sodio.
- 5.

Se filtra y se seca el colorante precipitado, el cual corresponde a la fórmula

10.



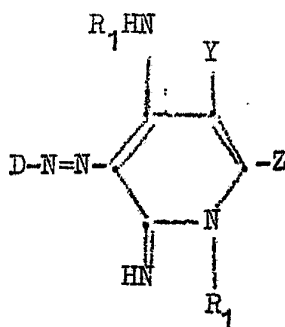
15.

Este colorante tñe las fibras de poliacrilonitrilo de color naranja brillante con excelente solidez.

De manera análoga se obtienen otros colorantes cuaternizados mediante acilación de los colorantes que se indican a continuación y que corresponden a la fórmula

20.


25.



con los acilantes que se indican en la penúltima columna de la Tabla 4, que sigue:



TABLA 4

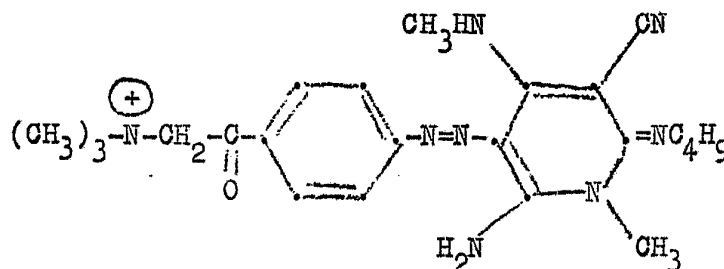
	D	R ₁	Z	Y	Acilantes	Color
5.	benzotiazolil-2	-C ₂ H ₅	-pirroli di nilo	CN	(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	escarla ta
	piridin-3	-CH ₃	-NHC ₄ H ₉	"	ClC ₂ H ₄ OH	amarillo
	4-(6'-metil-2'-benzo- tiazolil)-fenil	-C ₃ H ₇	-NH ₂	"	BrCH ₂ CONH ₂	naranja
	3-metil-1,2-isotiazolil-5	-CH ₃	-N(CH ₃) ₂	"	(CH ₃) ₂ SO ₄	"
10.	3-metil-1-fenil-pira- zolil-5	"	-NHCH ₃	"	C ₇ H ₇ SO ₃ CH ₃	amarillo
	1,2,4-tiazolil-3	-C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	- "	"	(CH ₃) ₂ SO ₄	"
	1-metilimidazolil-5	-C ₃ H ₆ OCH ₃	-NHC ₆ H ₁₃	"	C ₄ H ₉ Br	"
15.	indazolil-3	-CH ₃	-N(CH ₃) ₂	"	(CH ₃) ₂ SO ₄	naranja
	benz-2,1-isotiazolil- -3	"	-N(C ₂ H ₅) ₂	"	"	rojo
	tiazolil-2	"	-N(CH ₃) ₂	"	"	naranja
20.	6-metoxibenzotiazolil	"		"	C ₆ H ₅ SO ₃ C ₂ H ₅	escarla ta
	piridil-2	"	-N(CH ₃) ₂	"	(CH ₃) ₂ SO ₄	naranja
	5-metil-1,3,4-tiadiazolil-2	-C ₂ H ₅	-NHC ₃ H ₆ OCH ₃	"	"	"
	1,2,4-tiadiazolil-5	-CH ₃	-NHC ₃ H ₇	"	"	"
25.	5-imino-1,2,4-triazolil-3	"	-NHC ₆ H ₅	"	"	amarillo
	1-fenilpirazolil-5	-C ₃ H ₆ OCH ₃	-NHC ₂ H ₅	"	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	"
	3-metilpirazolil-5	-CH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	"	(CH ₃) ₂ SO ₄	"
	2-metilquinolinil-4	-C ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	CNH ₂	C ₇ H ₇ SO ₃ CH ₃	escarla ta
	5-metil-1,2,4- -triazolil-3	-CH ₃	-N(C ₃ H ₇) ₂	CN	(CH ₃) ₂ SO ₄	amarillo



EJEMPLO 6

18,5 g de 5-4'-cloroacetilfenil7-azo-1-metil-
-2-butylimino-3-ciano-4-metilamino-6-amino-1,2-dihidropiri
dina, obtenidos mediante copulación de cloruro de 4-amino
5. fenacilo diazotado con 1-metil-2-butylimino-3-ciano-4-me-
tilamino-6-amino-1,2-dihidropiridina, se agitan durante
20 horas a la temperatura de 20 a 25°C con 33 cc de solu-
ción acuosa de trimetilamina al 40% y 20 cc de agua, y lue-
go se calientan durante 5 horas a la temperatura de 60 a
10. 65°C. Se enfría luego la mezcla, se añaden 500 cc de agua
y ácido clorhídrico diluído hasta reacción ligeramente áci-
da. Se calienta la mezcla, se filtra en caliente y se salifi-
ca el filtrado con cloruro de sodio. El colorante precipita
do de la fórmula

15.



20.

tiñe las fibras de poliacrinitrilo de color amarillo rojizo
con muy buena solidez.

Instrucción para teñir 1

25.

Se disuelve 1 parte del colorante obtenido con-
forme al Ejemplo 1 en 2000 partes de agua mediante adición
de 4 partes de ácido acético al 40%, 1 parte de acetato de
sodio cristalizado y 10 partes de sulfato de sodio exento
de agua. Se introducen en ese baño, a 60°C de temperatura,
100 partes de hilo seco de fibra de poliacrinitrilo, se
aumenta la temperatura en el curso de media hora hasta



24 JUN. 1974

100°C y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Después se enjuaga bien y se seca el tejido.

Instrucción para teñir 2

5. En un molino de bolas se molturan en forma de dispersión fina 1 parte del colorante conforme al Ejemplo 3, 1 parte de producto de transformación neutralizado al 50% (constituído por 1 mol de una alquilamina superior con alrededor de 20 átomos de carbono y 30 moles de óxido de etilo) 1 parte de ácido acético concentrado y 7 partes de
10. agua.

15. Se añade este preparado tintóreo a un baño tintóreo formado por 400 partes de agua y 4 partes de solución al 50% de un producto de condensación a base de 1 mol de 1-metil-2-heptadecilbencimidazol con 7 moles de óxido de etilo, el cual fué regulado con ácido acético a un pH de 4. Se introducen en el baño 100 partes de copos de poliacrinitri-
20. lo bien humectados, se calienta en el curso de 30 minutos hasta la ebullición y se tiñe durante 1 hora y media a la temperatura de ebullición. A continuación se enjuaga bien el material tejido. Se obtiene una tinción naranja uniforme con excelente solidez.

25.



24 JUN 1974

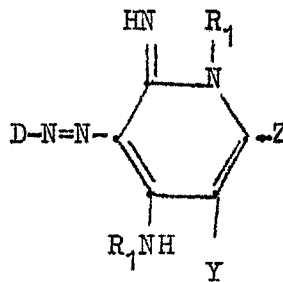
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 9242/73 del 25 de junio de 1973.

5.

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos exentos de grupos ácidos hidrosolubilizantes, que corresponden a la fórmula

10.



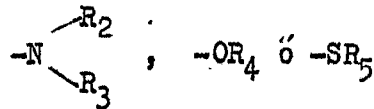
15.

o a una fórmula tautómera, en las que

R₁ significa un radical alquílico, cicloalquílico, arílico o heterocíclico eventualmente sustituido,

20.

Z significa un radical de las fórmulas



en las que

25.

R₂, R₃, R₄ o R₅ significan, independientemente lo mismo que R₁ o R₂ y R₃ constituyen juntos con el átomo de nitrógeno que los liga, eventualmente con inclusión de otro heteroátomo, un heterociclo no aromático con 5 o



6 miembros,

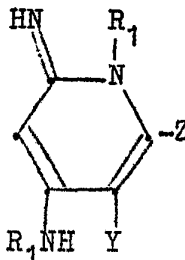
Y significa el grupo $-CONH_2-$ o el grupo $-CN-$,

D significa el radical de un componente diazoico, aromático o heterocíclico,

- 5. y en la que al menos uno de los radicales Z y D presenta un grupo básico, caracterizado por copularse el compuesto diazoico de una amina de la fórmula



- 10. con un componente de copulación de la fórmula



- 15.

transformarse el colorante obtenido, a condición de que en D y/o Z exista un átomo de nitrógeno no cuaternizado, eventualmente con un cuaternizante, y, eventualmente, cuando Y = CN, saponificarse el grupo de ciano con ácido sulfúrico concentrado.

- 20

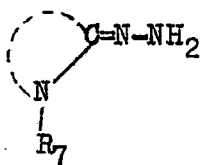
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en una variante del mismo, se parte de aminas diazotizadas y componentes de copulación de la fórmula indicada, pero en la que D y/o Z en lugar de un grupo básico poseen un átomo reactivo o un grupo reactivo, y por hacerse reaccionar, antes o después de la copulación, el átomo reactivo, o bien el grupo reactivo, con una amina, una hidracina, una hidroxilamina esterificada, un cloruro del ácido aminocarboxílico eventualmente

- 25.



cuaternario o un cloruro del ácido piridincarboxílico.

5. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra variante del mismo para la preparación de colorantes azoicos básicos, cuando D significa un heterociclo que contiene nitrógeno, ligado en la proximidad del átomo de nitrógeno, está caracterizado por copularse una hidracina de la fórmula



10.

en la que

R₇ es un radical alquílico, cicloalquílico o aralquílico, con uno de los componentes de copulación indicados en la reivindicación 1, en presencia de agentes oxidantes,

15.

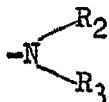
y en la que, eventualmente, cuando Y = ON, el grupo ciano, se convierte, en presencia de ácido sulfúrico concentrado, en el grupo -CONH₂.

20.

4.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de un componente de copulación, en el que R₁ es un radical alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, un radical ciclohexílico, bencílico o fenetílico.

25.

5.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de un componente de copulación, en el que Z es un radical de la fórmula



en la que



5. R_2 y R_3 significan independientemente uno de otro un átomo de hidrógeno, radicales eventualmente substituidos de fenilo, bencilo, cicloalquilo o alquilo con a lo sumo 12 átomos de carbono, donde los últimos están eventualmente substituidos y pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno, de azufre o por grupos de la fórmula $-NH-$, $-N$ -alquilo o $-N$ -arilo.

10. 6.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado, por partirse de un componente de copulación, en el que A es un radical de la fórmula



en la que

20. R_2 y R_3 constituyen juntos con el átomo de nitrógeno ligado a ellos, eventualmente con inclusión de otro heteroátomo, el radical de un heterociclo no aromático con 5 o 6 miembros.

25. 7.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de un componente de copulación en el que A significa un radical de la fórmula $-OR_4$, en la que R_4 representa un radical de arilo.

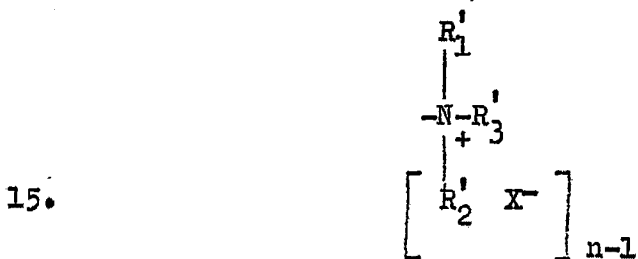
8.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de un com



ponente de copulación en el que Y es un grupo cianico.

5. 9.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por partirse de aminas que pueden diazotizarse, en las que D es un radical de la serie bencénica, de la serie azobencénica o un radical heterocíclico que contiene azufre y/o nitrógeno.

10. 10.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de aminas diazotizadas y componentes de copulación, en los que al menos uno de los radicales D y Z contiene un grupo de la fórmula



en la que

20. R'_1 y R'_2 significan hidrógeno o un radical alquílico, aralquílico o cicloalquílico,

R'_3 significa hidrógeno o un radical alquílico, aralquílico, cicloalquílico o de alcoxilo o un grupo amino,

y en la que

25. N puede formar con R'_1 y/o R'_2 y/o R'_3 un anillo heterocíclico,

X significa un anión, y

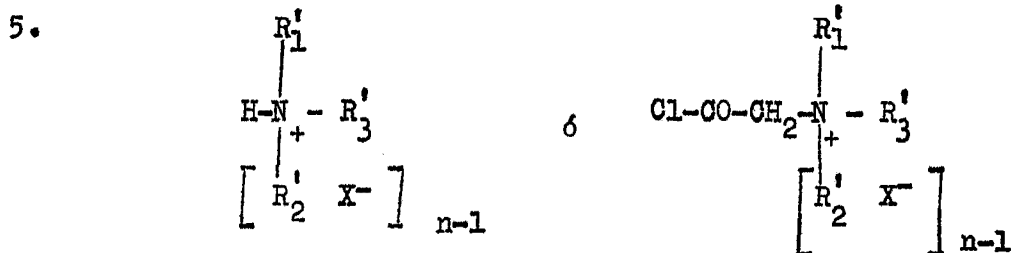
n significa 1 o 2,

o que en lugar de tales grupos básicos presenta un átomo de halógeno, un grupo de alquilsulfonato, de arilsulfonato,



24 JUN 1971

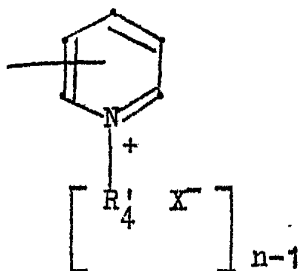
en especial de bencenosulfonato, de alquilsulfato, de hidroxilo o de amino, donde en el último caso se introduce, mediante condensación del llamado radical reactivo con un compuesto de la fórmula



10. un grupo básico, y que, siempre que $n = 1$, se cuaterniza el colorante azoico obtenido, eventualmente con un acilante de la fórmula $R_2'X'$, donde R_2' significa lo mismo que se indicó más arriba y X' significa cloro, bromo, yodo, un grupo del sulfonato de alquilo, de sulfonato de benceno, en el que el anillo bencénico lleva eventualmente otros sustituyentes, o un grupo de sulfato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, así como que eventualmente se substituye con posterioridad por otro el anión introducido.
- 15.

- 11.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de aminas diazotizadas y componentes de copulación, en los que por lo menos uno de los radicales D y Z contiene un grupo de la fórmula
- 20.

25.





24 JUN 1962

el cual está unido directamente o mediante un grupo carboniloamino o carbonilamino a la molécula de colorante, y en la que

5. R_4^i significa un radical alquílico, cicloalquílico o aralquílico,
X significa un anión, y
n significa 1 o 2,

10. o en lugar de éste contiene un grupo de hidroxilo o de amino, donde en este último caso el grupo de hidroxilo o de amino se hace reaccionar con un cloruro de ácido piridincarboxílico y que, a condición de que en el compuesto azoico que contenga el nitrógeno de la piridina no esté cuaternizado, se hace reaccionar eventualmente el mismo con un acilante de la fórmula $R_4^i X^i$, en la que R_4^i posee el significado indicado y X^i significa lo mismo que en la reivindicación 10, así como que eventualmente se sustituye con posterioridad por otro el anión introducido.
- 15.

20. 12.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 3, 10 y 11, caracterizado por partirse de compuestos en los que R_1^i , R_2^i , R_3^i y R_7 significan radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente radicales metílicos.

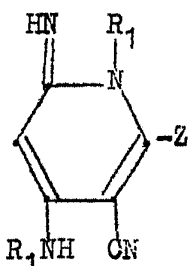
25. 13.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por producirse colorantes azoicos catiónicos, cuyos aniones derivan de hidrácidos halogenados, del ácido nítrico, del ácido sulfúrico, del ácido fosfórico, del ácido bencenosulfónico, del ácido benzoico, de ácidos carboxílicos alifáticos y ácidos sulfónicos con 1 a 4 átomos de carbono, de semiésteres del

24



ácido alquilsulfúrico con 1 a 4 átomos de carbono o que se presentan como sales dobles con halogenuros de cinc y cadmio.

- 14.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de componentes de copulación de la fórmula
- 5.

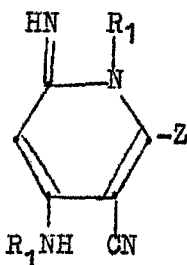


10.

en la que

- R₁ tiene el significado indicado en la reivindicación 1, y
15. Z es el radical de una anilina, ciclohexilamina, bencilamina, feniletilamina o de una amina alifática con a lo sumo 12 átomos de carbono.

- 15.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de un componente de la fórmula
- 20.



25.

en la que

- R₁ tiene el significado indicado en la reivindi-



24

cación 1, y

Z significa un radical de morfolino, pirrolidina, piperidina, piperacina, N-metilpiperacina o N-acilpiperacina, unido al átomo de nitrógeno.

5.

16.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por partirse de componentes diazólicos de la serie del tiazol, del tiofenol, del imidazol, de la piridina, del indazol, del pirazol, del triazol, del benzotriazol, del benzotiazol, del tiadiazol, del isotiazol y de benzisotiazol.

10.

17.- Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por partirse de aminas diazotizadas de la serie bencénica, donde en anillo bencénico puede llevar uno o varios átomos de halógeno, radicales de nitro, de ciano, de tiociano, de trifluormetilo, de alquilo, de alcoxilo, de ariloxilo, de alquilmercapto, de arilmercapto, de alcóxicarbonilo, de ariloxicarbonilo, de alcóxicarboniloxilo, de ariloxicarboniloxilo, de alcóxisulfonilo, de aminosulfoniloxilo, de sulfonamida, de amida del ácido carboxílico, de acilo y de acilamino, así como grupos fenílicos, en los que el núcleo fenílico puede estar sustituido por grupos de ciano, de cloro, de nitro, de alcoxilo, de carbonilo, de sulfonamida, de alquilo y de alcoxilo.

15.

20.

25.

18.- Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos exentos de grupos ácidos hidrosolubilizantes.

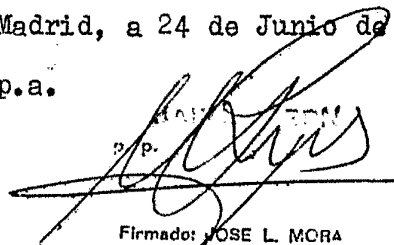
Según se describe y reivindica en la presente



memoria descriptiva que consta de 65 páginas foliadas
y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Junio de 1974

p.a.


Firmado: JOSE L. MORA

MLA

