



2

CASE 1-9190/*

433,171

Int. Cl.: C09B 29/00, 31/02

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

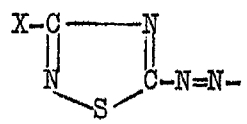
por "PROCEDIMIENTO PARA LA SINTESIS DE COLORANTES AZOICOS SIN GRUPOS SULFONICOS" a favor de la firma suiza, CIBA-GEIGY A.G., residente en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos colorantes azoicos sin grupos de ácido sulfónico, eventualmente cuaternizados, que se caracterizan por contener a lo menos un grupo 1,2,4-tiadiazolil-5-azoido de la fórmula

5.

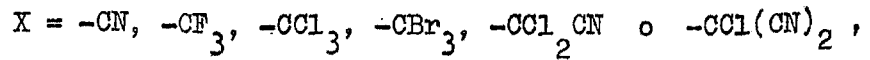


10.

POOR QUALITY

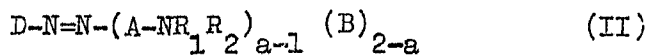


donde



5. Se llega a estos colorantes si se copulan compuestos que contengan a lo menos un radical de un componente de copulación con una 1,2,4-tiadiazolil-5-amina diazoada que lleve en la posición 3 el radical X definido antes y a continuación, eventualmente, se cuaterniza.
10. Se prefieren los colorantes desprovistos de grupos de ácido sulfónico que tienen la fórmula
- $$\text{D-N=N-B} \quad (\text{I})$$
- en la que
15. D es un radical de 1,2,4-tiadiazol o 1,2,4-tiadiazolio que lleva en posición 3 un radical de trifluorometilo, de tribromometilo, de ciano-dicloro-metilo o de diciano-cloro-metilo, pero preferentemente de
20. ciano- o triclorometilo, y
- B es el radical de un componente de copulación que está ligado directamente o por medio de un radical azofenilénico; en particular, un radical de un fenol o naftol de una pirazolona, de una piridona, de un amimopirazol,
25. de un compuesto ceto enolizable, de un indol y sobre todo de una alquilanilina.

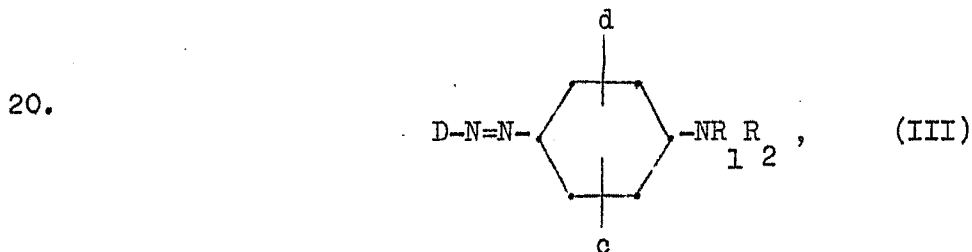
Estos colorantes pueden representarse por la fórmula



en la que

5. D tiene el mismo significado que antes;
- A es un radical arilénico, en particular un radical 1,4-fenilénico, eventualmente sustituido;
- a = 1 ó 2;
10. R_1 y R_2 son cada uno un grupo alquílico, eventualmente sustituido;
- y
15. B es el radical de un componente de copulación como, por ejemplo, un radical de fenol, de aminonaftalina, de naftol, de indol, de pirazolona o de aminopirazol o un radical de la serie piridínica.

Representantes particularmente preferidos son los de la fórmula



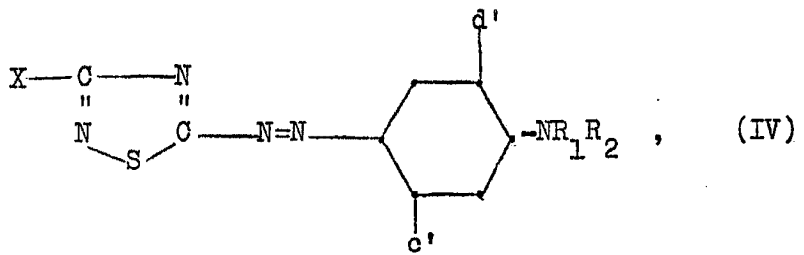
en la que

25. D tiene el mismo significado que antes;
- d es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (de preferencia, un átomo de cloro o de bromo), un grupo de alquilo, alcoxilo o alquilmecapto de peso molecular bajo (como,



5. por ejemplo, un grupo de metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, metilmercapto o etilmercapto), un grupo de arilo, de arilmercapto o de ariloxilo (como, por ejemplo, un grupo de fenilo, fenoxilo o fenilmercapto), un radical de cicloalquilo, cicloalquilmetilo o aralquilo (como, por ejemplo, un radical de ciclohexilo, ciclohexilmetilo o bencilo)
10. o un radical de alquiloxicarbonilo (como, por ejemplo, un radical de metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o propoxicarbonilo);
- c es lo mismo, un grupo de trifluorometilo o un radical de acilamino;
15. y R_1 y R_2 son átomos de hidrógeno o radicales, eventualmente substituídos, de alquilo;
- y en especial los colorantes de la fórmula

20.



25.

en la que

X, R_1 y R_2 significan lo mismo que antes;

los radicales

c' y d' son átomos de hidrógeno, átomos de cloro



o radicales de metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, feniltio o fenoxilo;

y

X significa de preferencia un grupo de ciano- o triclorometilo.

5.

El grupo de o' puede significar, además de los grupos mencionados antes, también un átomo de bromo, un grupo de trifluorometilo y un grupo (eventualmente alquilado, y de preferencia metilado, en el átomo de nitrógeno) de acilamino en el que el radical acílico es preferentemente uno de los radicales acílicos indicados más adelante, pero de preferencia el radical de un ácido monocarboxílico alifático inferior.

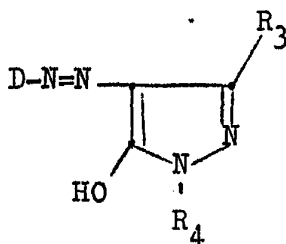
10.

A los colorantes que se han reseñado antes

15.

pertenecen, por ejemplo, los de la fórmula

20.



(V)

en la que

25.

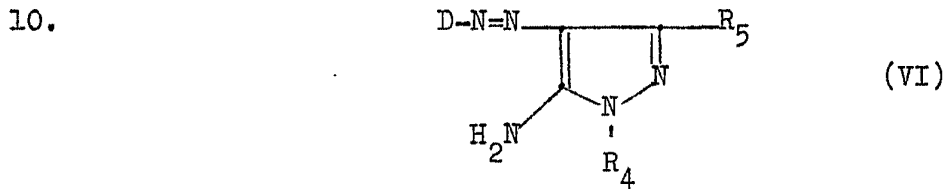
R₃ es un grupo de alquilo o alcoxilo inferior, un grupo de fenilo, un grupo de alcoxilo inferior-carbonilo o un grupo de aminocarbonilo (eventualmente substituído por alquilo inferior)

y



5. R_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo (eventualmente substituído) alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico y es preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo (eventualmente substituído) de alquilo o arilo o un radical de sulfolanilo;

Los colorantes (VI) de la fórmula



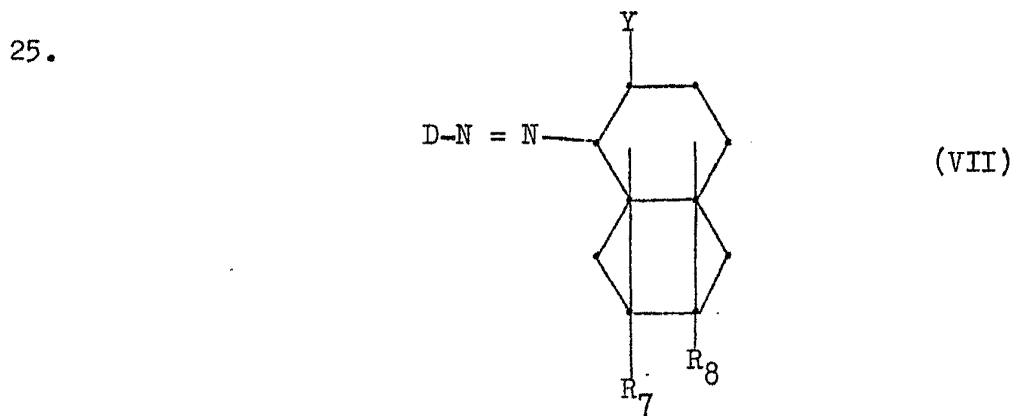
15. en la que

R_5 es un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo inferior, alcoxilo inferior, ciano, alcoxilo inferior-carbonilo, carbamoilo, alcoxilo inferior-alcoxilo inferior-carbonilo, fenoxilo o fenilo

20. y

D tiene el mismo significado que antes.

Los colorantes (VII) corresponden a la fórmula





on la que

Y = OH o NHR_6 ;

D tiene el mismo significado que antes;

R_6 es un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo inferior o fenilalquilo;

5.

y

R_7 y R_8

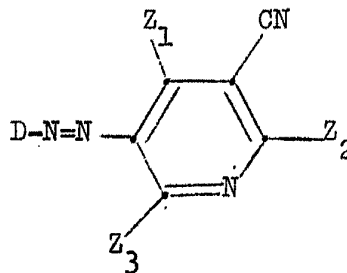
son cada uno átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitro, sulfonilamido, N-alquilo inferior-sulfonamido o N,N-di-alquilo inferior-

10.

-sulfonilamido.

Los colorantes (VIII) corresponden a la fórmula

15.



(VIII)

en la que

20.

dos de los radicales

Z significan grupos de la fórmula $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ y un radical

Z significa un grupo de las fórmulas $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$, OR_8 o $-\text{S-R}_{11}$, donde R_9 , R_{10} y R_{11} significan cada uno hidrógeno, arilo, aralquilo, cicloalquilo o un radical alifático, R_9 y R_{10} pueden formar un anillo que contenga el aminonitrógeno y los radicales $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ pueden

25.



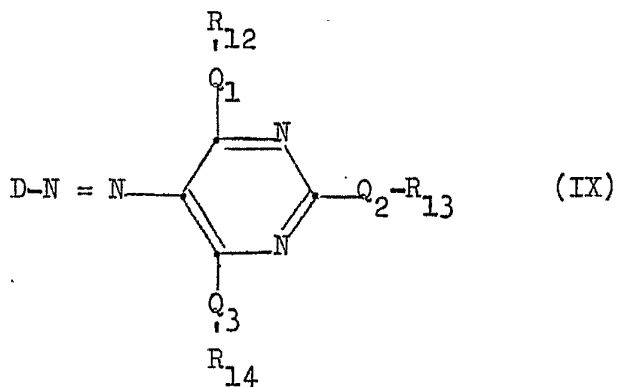
ser iguales o diferentes entre sí,

mientras que

D tiene el mismo significado que antes.

Los colorantes (IX) pertenecen a la fórmula

5.



10.

en la que

15.

Q_1 significa un puente $\begin{matrix} -N- \\ | \\ R_{15} \end{matrix}$

y los otros símbolos

$Q,$ independientemente unos de otros, significan un átomo de oxígeno o de azufre o el puente $-N(R_{15})-$, donde R_{15} es alquilo inferior o, de preferencia, un átomo de hidrógeno,

20.

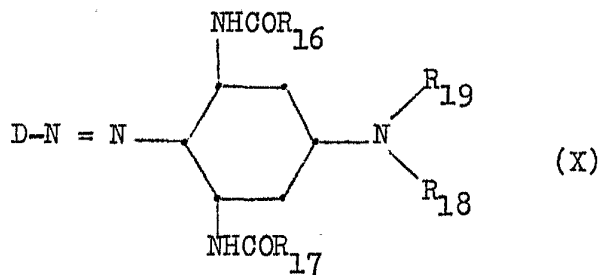
mientras que

R_{12}, R_{13} y R_{14} son radicales de hidrocarburo, eventualmente substituídos, o átomos de hidrógeno y

25.

D tiene el mismo significado que antes.

Los colorantes (X) pertenecen a la fórmula



en la que

R₁₆ y R₁₇

10.

significan cada uno, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un radical (eventualmente sustituido), de alquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, alquilamino o arilamino, un radical de (alquiloxi- o ariloxi)-carbonilo, un radical de (alquiloxi- o ariloxi)-carbonilalquilo, un radical de (ariloxi-, ariltio- o arilamino)-alquilo,

15.

un radical de estirilo o un radical de aralquilo, tiofenilo o piridilo;

R₁₈ y R₁₉

son radicales alquílicos, eventualmente interrumpidos por un heteroátomo a lo menos y/o eventualmente sustituidos;

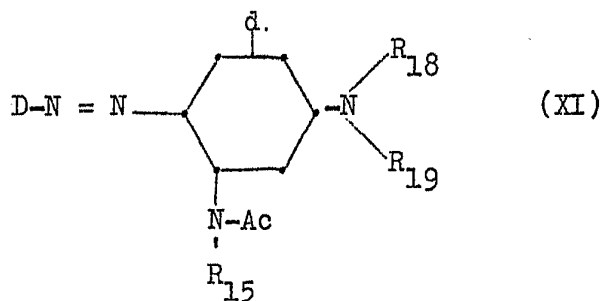
20.

y

D tiene el mismo significado que antes.

Los colorantes (XI), un subgrupo de los colorantes de la fórmula (III), corresponden a la fórmula

25.

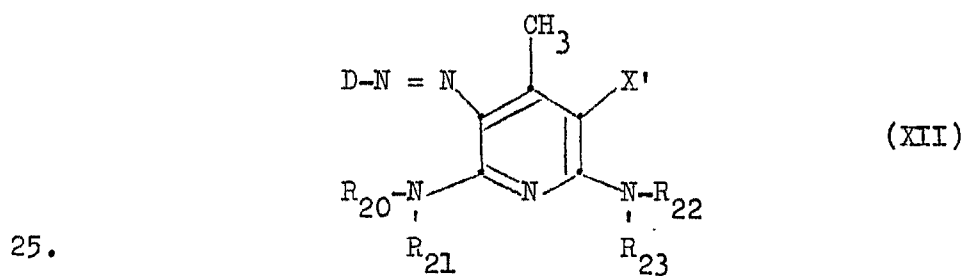




en la que

5. Ac es el radical acílico de un ácido carboxílico inferior alifático o aromático, de un semiéster de ácido carbónico, de ácido carbamínico o de ácido sulfónico o un radical de la fórmula $-CO-NH_2$;
10. \underline{d} es un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o de bromo o un grupo de alquilo inferior, alcoxilo inferior, alquiltio inferior, fenilo, feniloxilo, feniltio, alquilo inferior-carbonilo o alquilamino inferior-carbonilo;
15. y
 R_{15} , R_{18} , R_{19} y D tienen el mismo significado que antes.
 De preferencia, \underline{d} está ligado en posición meta al grupo azoico.

20. Los colorantes de la fórmula (XII) son derivados de 2,6-diaminopiridina de la fórmula general



en la que

- X' es ciano o carbonamida, pero de preferencia ciano;
- R_{20} es hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de

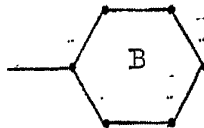


5. C, alquilo eventualmente substituído por hidroxilo, alcexilo de 1 a 8 átomos de C o alquilamino con un total de 8 átomos de C a lo sumo; fenilo, fenilo substituído eventualmente por cloro, metilo, etilo, 2-hidroxi etilo, metoxilo o etoxilo; ciclohexilo, bencilo, feniletilo o bien omega-N-pirrolidonilalquilo con 2 ó 3 átomos de C en el radical alquílico;
10. R_{21} es hidrógeno, alquilo de 1 a 3 átomos de C o alquilo eventualmente substituído por hidroxilo, alcexilo de 1 a 8 átomos de C o alquilamino con un total de 8 átomos de C a lo sumo;
15. R_{20} y R_{21} , junto con el nitrógeno, significan el radical de la pirrolidona, de la piperidina, de la morfolina, de la piperacina o de la N-metilpiperacina;
20. R_{22} e, independientemente uno de otro, tiene el mismo significado que R_{20} ,
 R_{23} tiene el mismo significado que R_{21} y
 R_{22} y R_{23} tienen el mismo significado que $R_{20} + R_{21}$;
de preferencia son
25. R_{20} y R_{22} átomos de hidrógeno y
 R_{21} y R_{23} grupos alquílicos, eventualmente substituídos;
- y
D tiene el mismo significado que antes.



5. El radical R₄ en los colorantes de la fórmula (VI) es, por ejemplo, un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo, etilo, propilo, butilo, ciano, metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, fenoxilo, p-toliloxilo, fenil-(metil-, etil-, propil-butil)-oxicarbonilo, aminocarbonilo, aminosulfonilo, N-mono-(metil-, etil-, propil-, butil)-aminosulfonilo, N-di-(metil-, etil-, propil-, butil)-aminosulfonilo o N-bis-(hidroxietil)-aminosulfonilo.

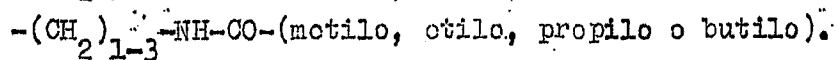
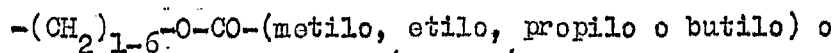
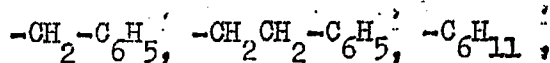
10. El radical R₅ es, por ejemplo, un radical de la fórmula



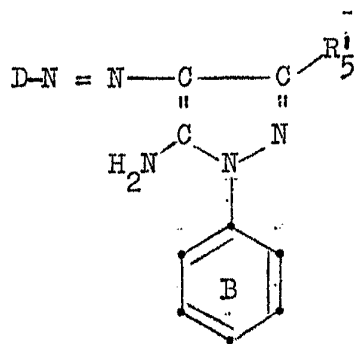
15.

20. en la que el anillo B puede estar substituído todavía por átomos de cloro o de bromo o por grupos de nitro, trifluorometilo, metilo, etilo, propilo, butilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, fenoxisulfonilo, (metil-, etil-, propil-, butil)-carbonilamino, benzoilamino, (metil-, etil-, propil-, butil)-sulfonilamino, aminosulfonilo, N-(metil-, etil-, propil-, butil)-aminosulfonilo, N,N-di-(metil-, etil-, propil-, butil)-aminosulfonilo,

25.



Se prefieren los colorantes de la fórmula



(XIII)

5.

en la que

R'_5 significa un radical alquílico inferior, como, por ejemplo, un radical de metilo, etilo, propilo o butilo,

10.

y el núcleo fenílico

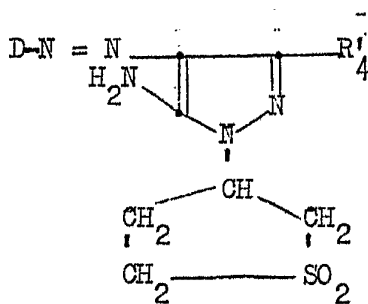
B puede llevar todavía un sustituyente del grupo formado por halógeno, hidroxilo, acilamino o alquilo inferior, en particular átomos de cloro o de bromo o grupos de hidroxilo, alquilo inferior-carbonilamino (-formilamino, -acetilamino, -propionilamino o -butirilamino), benzoilamino, metilo, etilo, propilo o butilo.

15.

20.

Cabe mencionar además los colorantes de la

fórmula



25.

(XIV)



en la que

R_4

es un átomo de hidrógeno o un radical de arilo, alcoxilo inferior o alquilo inferior, pero de preferencia un radical de fenilo o etoxilo y en particular de metoxilo o metilo.

5.

Las expresiones "inferior", "de peso molecular bajo" y "de peso molecular inferior" significan que los grupos alquílicos así designados contienen de 1 a 4 átomos de carbono y representan, por ejemplo, radicales de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo o isobutilo; de manera análoga rige esto, por ejemplo, para los grupos alcoxílicos "inferiores", que pueden ser radicales de metoxilo, etoxilo, propoxilo o butoxilo.

10.

El radical R_6 representa normalmente un

15.

átomo de hidrógeno o un grupo de metilo, etilo, propilo, butilo, bencilo, feniletilo, hidroxietilo o cianoetilo.

20.

Los radicales R_7 y R_8 significan por ejemplo, siempre independientemente uno de otro, átomos de hidrógeno, átomos de cloro o de bromo o grupos de metilo, etilo, propilo, butilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, nitro, aminosulfonilo, N-(metil-, etil-, propil-, hidroxietil)-aminosulfonilo, N,N-bis-(metil-, etil-, propil-, butil-, hidroxietil)-aminosulfonilo, metil- o etil-sulfonilo o (metoxi- o etoxi)-sulfonilo.

25.

Como ejemplos de los radicales R_9 , R_{10} y R_{11} que entran en cuenta en los colorantes de la fórmula (V) cabe señalar, por ejemplo, los radicales de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario,



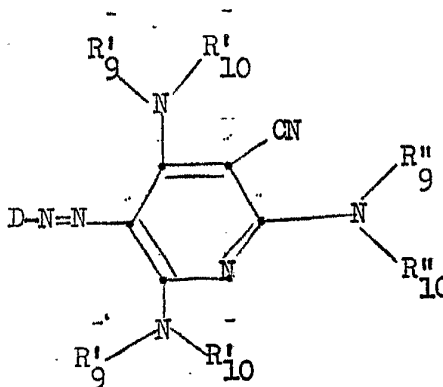
- n-pentilo y octilo, los cuales pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno y substituidos por grupos de fenilo o ciclohexilo substituidos a su vez por grupos de hidroxilo, carboxilo, carboalcoxilo (con 2 a 6 átomos de carbono, como (metil-, etil-, propil- o butil)-oxicarbonilo), alcoxilo (con 1 a 8 átomos de carbono, como metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, hexiloxilo o pentiloxilo), fenoxilo, aciloxilo (como 1 a 10 átomos de carbono) o grupos (eventualmente substituidos con átomos de halógeno, como átomos de cloro, bromo o flúor) de metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, metilo, etilo, propilo, butilo, beta-hidroxietilo, etoxicarbonilo, metoxicarbonilo, propoxicarbonilo o butoxicarbonilo.
5. Los radicales R_9 y R_{10} pueden también estar ligados formando un anillo piperidínico, pirrolidínico, morfólinico, piperacínico o metilpiperacínico.
- 10.
- 15.

- En calidad de radicales acílicos entran en cuenta, por ejemplo, los radicales de ácidos grasos con 5 átomos de carbono a lo sumo, como los radicales de formilo, acetilo, propionilo o butilo; los radicales de alquilcarbamilo con 5 átomos de carbono a lo sumo, como los radicales de metilaminocarbonilo, etilaminocarbonilo, propilaminocarbonilo o butilaminocarbonilo; los radicales de alquiloxicarbonilo con 5 átomos de carbono a lo sumo, como los radicales de metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo o butoxicarbonilo; los radicales de fenilcarbamilo o fenoxicarbonilo y los radicales de benzóilo, fenoxiacetilo, cloroacetilo o fenilacetilo.
- 20.
- 25.



Colorantes de la fórmula (V) preferidos son los de la fórmula

5.



10.

en la que

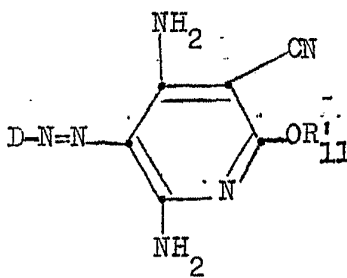
D tiene el mismo significado que antes;
R₉' y R₁₀' son átomos de hidrógeno;

15.

y
R₉'' y R₁₀'' son átomos de hidrógeno o grupos de metilo, etilo, propilo y/o butilo.

Colorantes de la fórmula (V) preferidos son además los de la fórmula

20.



25.

en la que

D tiene el mismo significado que antes y
R₁₁' es un grupo de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo, fenilo, toluilo, clorofenilo o acetamidofenilo.

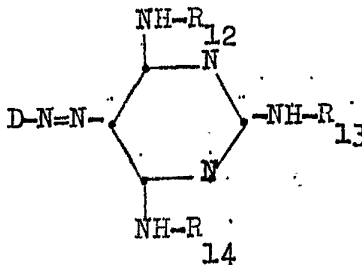
Los radicales R₁₂, R₁₃ y R₁₄ contenidos en

- los colorantes de la fórmula VI son, por ejemplo, grupos alquílicos con 8 átomos de carbono a lo sumo, de cadena lineal o ramificados, eventualmente substituidos por grupos de hidroxilo o ciano, grupos de alcóxilo inferior, grupos de alcanoiloxilo inferior o grupos amínicos primarios, secundarios o terciarios; o bien son grupos ciclohexílicos, grupos bencílicos o radicales (eventualmente substituidos por átomos de halógeno, grupos de nitro, grupos de acetilo, grupos de benzilo, grupos de ciano, grupos de tiociano, grupos de alquilo inferior, grupos de alcóxilo inferior, grupos de trifluorometilo, grupos de alquilo inferior-sulfonilo, grupos de fenoxisulfonilo, grupos de alquilo inferior-fenoxisulfonilo, grupos de p-toluensulfonamida, grupos de alcóxilo inferior-carbonilo, grupos de alcóxilo inferior-alcóxilo inferior-carbonilo, grupos de benzoilamino o grupos de acetilamino) fenílicos. El radical R_{15} es un grupo alquílico inferior o, de preferencia, un átomo de hidrógeno.

En los colorantes de la fórmula VI significan de preferencia dos radicales puentes $Q-NR_{15}$; normalmente son entonces Q_1 y Q_3 un puente R_{15} cada uno.

Una modalidad especial del invento la constituyen los colorantes de la fórmula

25.



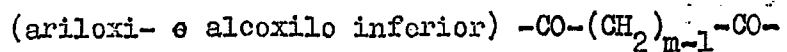


Los radicales $-CO-R_{16}$ y $-CO-R_{17}$ en los colorante de la fórmula pueden ser iguales o diferentes entre sí.

5. Los radicales $-CO-R_{16}$ y $-CO-R_{17}$ y el radical Ac en los colorantes de la fórmula VIII constituyen radicales de ácido graso insubstituidos o substituidos, como los de formilo, acetilo, propionilo, butirilo, 1-metilbutirilo, hexanoilo, crotonilo, octanoilo, decanoilo, dodecanoilo, hexadecanoilo, palmitilo o estearilo; un radical de ácido glicol- o metilmercapto-acético, cloroacetilo o radicales de alfa, beta-dibromo- o -dicloro-propionilo, beta-bromopropionilo, 4-clorobutirilo, cianoacetilo, acetoacetilo, etoxiacetilo, bromoacetilo, 2-fenilbutirilo, 4-benzoil-butirilo, 4-fenil-butirilo, ciclohexanbutirilo, 2-bromoestearilo,
10. 11-bromoundecanoilo, palmitoilo, glicóilo o 3- y 4-hidroxi-butirilo.
- 15.

En calidad de radicales $-CO-R_{16}$, $-CO-R_{17}$ y Ac entran además en cuenta:

20. - los radicales semiesterificados de ácidos dicarboxílicos de la fórmula general

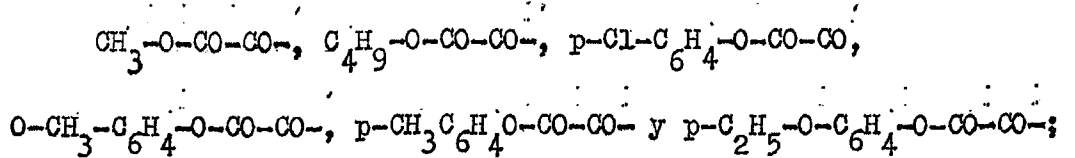


donde

$$m = 1 \text{ a } 9.$$

25. Ejemplos de ellos son el radical metoxycarbonilcarbonílico, el radical $C_2H_5-O-CO-(CH_2)_4-CO$ y el radical $p-CH_3-C_6H_4-O-CO-CH_2CH_2-CO$;

- los radicales acílicos semiesterificados del ácido oxálico, como los radicales de las fórmulas



5. - los radicales de ácidos carboxílicos cicloalifáticos, como el radical ciclohexancarboxílico, + metilciclohexancarboxílico o dimetilciclohexancarboxílico;
10. - los radicales de ácidos carboxílicos aralifáticos, como el radical fenilacetílico, beta-fenilpropionílico, fonoxiacetílico, (p-nitro-, p-acetil-, + o-butoxicarbonil-, o-metoxi-, p-butoxi-, p-metil-, p-bromo-, 3,5-dicloro-, p-etil-, p-cloro)-fonoxiacetílico, fenoxipropionílico, fenoxibutirílico,
15. fenoxitioacetílico, 3,5-diclorofeniltioacetílico, p-metoxicarbonilfenilmercaptoacetílico, alfa-fenilmercapto-propionílico, gamma-(p-nitrofenilmercapto)-butirílico, fenilaminoacetílico, p-clorofenilaminoacetílico, m-etilfenilaminoacetílico, N-morfolinoacetílico, estirilcarbonílico o cinamilcarbonílico;
20. - los radicales de ácidos carboxílicos aromáticos, como el radical benzóilo, metilbenzóílico, p-clorobenzóílico, p-nitrobenzóílico, 3,5-dinitrobenzóílico, metoxibenzóílico, 4-fenoxibenzóílico,
25. 4-fenilbenzóílico, 4-fenilmercapto-benzóílico, 4-fenilazobenzóílico, alfa-naftoílico o beta-naftoílico;
- y los radicales de ácidos carboxílicos heterocíclicos, como el radical furoílico, nicotinílico,



tiofen-2-carbonílico o piridin-3- o -4-carbonílico.

- Los radicales acílicos $-\text{CO}-\text{R}_{16}$, $-\text{CO}-\text{R}_{17}$ y Ac pueden derivarse también de semiésteres alquílicos o arílicos del ácido carbónico, y entonces R_{16} y R_{17} representan grupos alcoxílicos de C_1-C_8 o grupos fenoxílicos, eventualmente substituidos, como, por ejemplo, grupos de metoxilo, etoxilo, n-propiloxilo, isopropiloxilo, beta-cloroetoxilo, beta-metoxietoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo y hexiloxilo, además de radicales de fenoxilo, clorofenoxilo, bromofenoxilo, nitrofenoxilo, carboetoxifenoxilo, metoxifenoxilo, metilfenoxilo o etilfenoxilo.
- 5.
- 10.

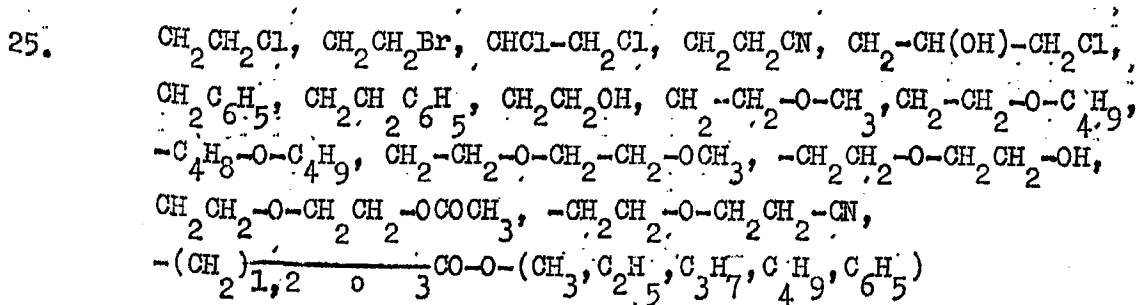
- Los radicales acílicos $-\text{COR}_{16}$, $-\text{COR}_{17}$ y Ac pueden derivarse también de ácidos alquil-, cicloalquil- o aril-carbamínicos y de ácidos carbamínicos heterocíclicos, y entonces R_{16} y R_{17} representan grupos de alquilamino de C_1-C_8 , de ciclohexilamino o de fenilamino (eventualmente substituido), como, por ejemplo, grupos de metilamino, etilamino, propilamino, butilamino, octilamino, ciclohexilamino, fenilamino, (cloro-, bromo-, metil-, metoxi-, etoxi-, nitro-, trifluorometil-, metoxicarbonil- o etoxicarbonil)-fenilamino, dimetilfenilamino, naftilamino, 3-piridilamino, 3-tetrametilen-sulfon-amino, furfurilamino o tiofenamino.
- 15.
- 20.

- Los grupos R_1 , R_2 , R_{18} y R_{19} pueden ser átomos de hidrógeno o grupos alquílicos inferiores, es decir, de 1 a 4, y preferentemente 2 a 4, átomos de carbono, como los grupos de metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, que pueden estar interrumpidos por uno o dos áto-
- 25.



- mos de oxígeno y/o substituídos de la manera ordinaria. En calidad de substituyentes entran en cuenta: los átomos de halógeno (preferentemente, átomos de flúor, cloro o bromo) y los grupos de fenilo, alcoxilo inferior, alquilo inferior-carboniloxilo, alquilo inferior-carbonilamino, benzoiloxilo, benzoilamino (en cuyo caso los grupos benzofílicos pueden estar substituídos por cloro, bromo o grupos de metilo, etilo, metoxilo y etoxilo), ciano, hidroxilo, fenoxilo, fenil-carbonilo, fonilsulfoniloxilo, fenoxicarbonilo, feniltio (en cuyo caso los grupos fenílicos pueden estar substituídos en cada caso por cloro, bromo o grupos de metilo, etilo, metoxilo o etoxilo), alquilo inferior-sulfonilo, alcoxilo inferior-carboniloxilo, fenoxicarboniloxilo, fenilaminocarboniloxilo, aminocarbonilo, mono-alquilamino inferior-carbonilo, di-alquilamino inferior-carbonilo, alquilo inferior-carbonilo, succinimido, ftalimido, alcoxilo inferior-carbonilo, cinamofilo, tiofen-carbonilo, piridincarbonilo, fenoxialquilcarboniloxilo, fenilaminoalquilcarboniloxilo o (alcoxilo inferior- o feniloxi)-carbonilalquilcarbonil-(oxi o amino).

Grupos R_1, R_2, R_{18} y/o R_{19} apropiados son, por ejemplo, los de las fórmulas





- (CH₂)_{1,2} - O - CO - NH - (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅)
- CH₂ - CH₂ - O - CO - CH₂ Cl, - CH₂ - CH₂ - O - CO - CHBr - CH₂ Br,
- CH₂ - CH - (OCOCH₃) - CH₂ - O - C₆H₅
- CH₂ - CH₂ - O - CO - CH = CH₂, - CH₂ - CH(OCOCH₃) - CH₂ OCOCH₃,
- 5. - (CH₂)₁₋₃ - O - CO (H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉)
- (CH₂)₁₋₃ - NH - CO (H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉)
- (CH₂)₁₋₃ - O - CO (C₆H₅, C₆H₄Cl, C₆H₄Br, C₆H₄OCH₃, C₆H₄CH₃)
- (CH₂)₁₋₃ - O - CO - O (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉)
- (CH₂)₁₋₃ - O - CO - O - (C₆H₅, C₆H₄Cl, C₆H₄Br, C₆H₄OCH₃, C₆H₄CH₃)
- 10. - (CH₂)₁₋₃ - O - CO - NH (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉)
- (CH₂)₁₋₃ - O - CO - NH (C₆H₅, C₆H₄Cl, C₆H₄OCH₃, C₆H₄CH₃)
- CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - O - C₆H₅ y - CH₂ - CH₂ - O - CO - CH₂ - C₆H₅.

15. El radical Ac puede no solamente tener los significados que se han expuesto para -CO-R₁₅ y -CO-R₁₆, sino también representar un grupo de alquilsulfonilo o bencensulfonilo, como, por ejemplo, un grupo de metan-, etan-, butan-, propan-, bencen-, p-toluen-, p-bromotoluen- o p-nitrobencen-sulfonilo.

20. Para la síntesis de los colorantes azóicos se emplean como componentes de copulación cualesquiera de los componentes de copulación desprovistos de grupos hidrosolubilizantes ácidos; por ejemplo, los de la serie bencénica o naftalínica o los de la serie de los componentes de copulación heterocíclicos. De los 25. componentes de copulación de la serie bencénica cabe citar, además de los fenoles, como el meta- o el para-cresol, la resorcina y el 1-hidroxi-3-cianometil-benceno, en particular los aminobencenos, como la anilina, la

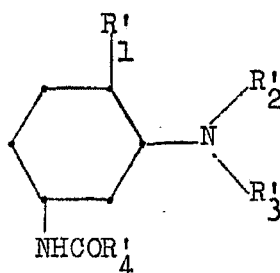


23

- 3-metilanilina, la 2-metoxi-5-metilanilina, el
3-acetilamino-1-aminobencono, la N-metilanilina, la
N-beta-hidroxi-etilanilina, la N-beta-metoxietilanilina,
la N-beta-cianoetilanilina, la N-beta-cloroetilanilina,
5. la dimetilanilina, la dietilanilina, la N-metil-N-(ben-
cil- o beta-feniletel)-anilina, la N-n-butyl-N-beta-
-cloroetilanilina, la N-(metil-, etil-, propil- o
butil)-N-beta-cianoetilanilina, la N-metil-N-beta-hidroxi-
etilanilina, la N-etil-N-beta-cloroetilanilina, la
10. N-metil-N-beta-acetoxietilanilina, la N-acetil-N-beta-
-metoxietilanilina, la N-beta-cianoetil-N-beta-cloro-
etilanilina, la N-cianoetil-N-(acetoxi- o benziloxi-
-etil)-anilina, la N,N-di-alfa-hidroxi-etilanilina, la
N,N-di-beta-acetoxietilanilina, la N-etil-N-2-hidroxi-
15. -3-cloropropilanilina, la N,N-di-beta-cianoetilanilina,
la N,N-di-beta-cianoetil-3-metilanilina, la N-beta'-
-cianoetil-N-beta"-hidroxi-etil-3-cloroanilina, la
N,N-di-beta-cianoetil-3-metoxianilina, la N,N-dimetil-
-3-acetilamino-anilina, la N-etil-N-beta-cianoetil-3-
20. -acetilaminoanilina, la N,N-di-beta-cianoetil-2-metoxi-
-5-acetilaminoanilina, la N-metil-N-fenilacilanilina,
la N-beta-cianoetil-2-cloroanilina, la N,N-dietil-3-
-trifluorometilanilina, la N-etil-N-fenilanilina, la
difenilamina, la N-metildifenilamina, la N-metil-4-etoxi-
25. difenilamina o la N-fenilmorfolina; y también, por
ejemplo, las aminas de la fórmula
-



5.

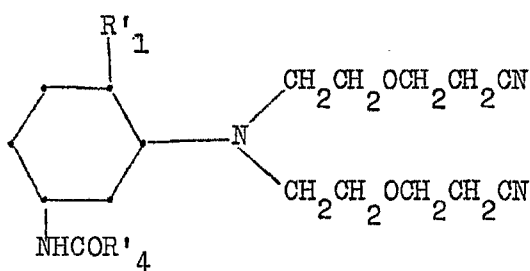


en la que

- R₁' significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico o alcoílico;
10. R₂' significa un grupo cianoalcoxi-alquílico;
R₃' significa un átomo de hidrógeno, un grupo cianoalcoxi-alquílico o un grupo aciloxi-alquílico;
- y
15. R₄' significa un átomo de hidrógeno, un grupo (eventualmente substituído) de alquilo, cicloalquilo o alcoilo o un radical ben-cénico,

y en particular las de la fórmula

20.



25.

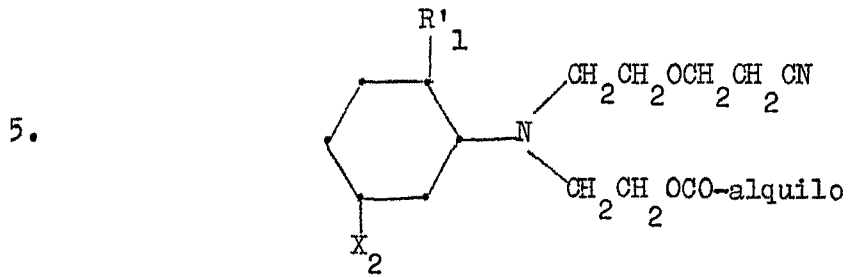
en la que

R₁' y R₄' tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes.

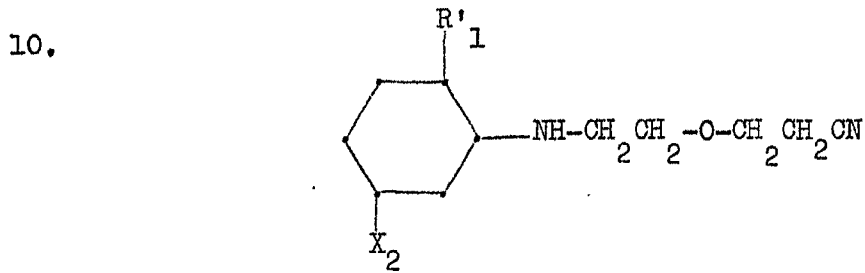
Se obtienen igualmente resultados muy valio-



5. 20
sos con componentes de copulación de las fórmulas



y



15. donde

R_1' tiene el mismo significado que antes y

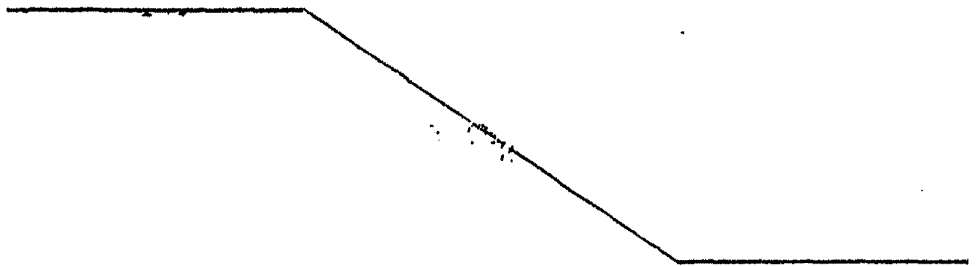
X_2 significa un grupo de acilamino,

mientras que

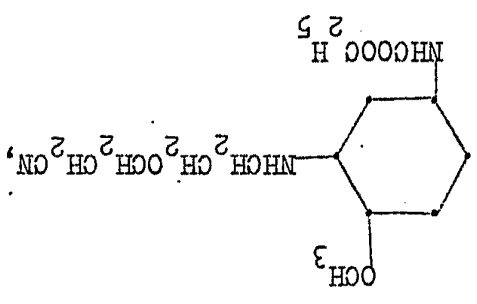
"alquilo" significa, por ejemplo, un grupo de meti-

20. lo, etilo o propilo.

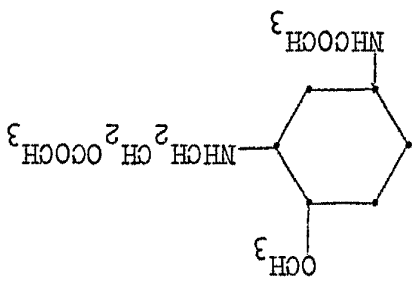
Como ejemplos de esta índole cabe reseñar los componentes de copulación siguientes:



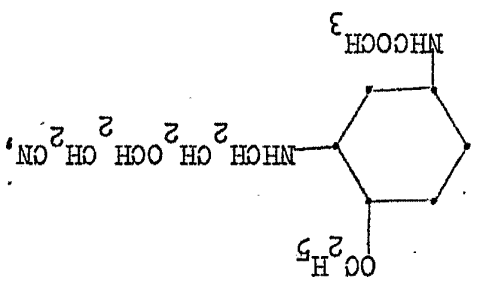
25.



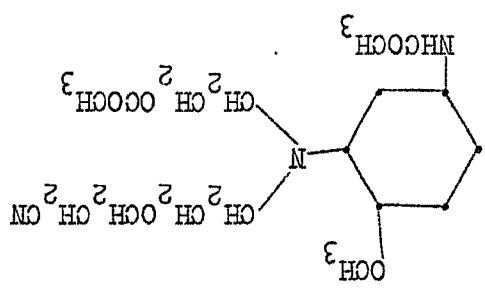
20.



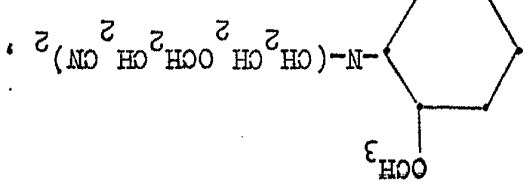
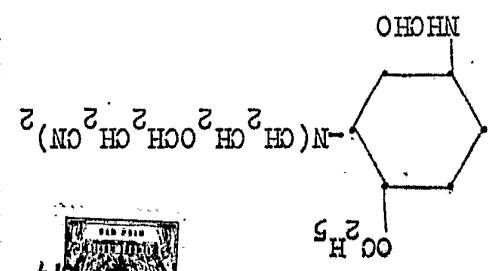
15.



10.

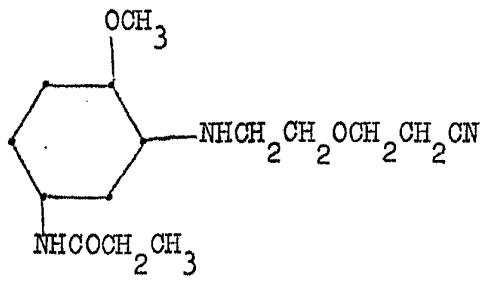


5.





5.



10.

15.

20.

25.

De la serie de los componentes de copulación de la serie naftalínica cabe mencionar, además de los naftoles, por ejemplo la 1- o 2-naftilamina, lo mismo que la 2-fenilaminonaftalina, la 1-dimetilaminonaftalina o la 2-etilaminonaftalina. De la serie de los componentes de copulación heterocíclicos cabe señalar, por ejemplo, los indoles, como el 2-metil-indol, el 2,5-dimetil-indol, el 2,4-dimetil-7-metoxiindol, el 2-fenil- o 2-metil-5-etoxiindol, el N,beta-cianoetil-2-metil-indol, el 2-metil-5 o 6-cloro-indol, el 1,2-dimetilindol, el 1-metil-2-fenilindol, el 2-metil-5-nitroindol, el 2-metil-5-cianoindol, el 2-metil-7-cloroindol, el 2-metil-5-fluoro- o -5-bromo-indol, el 2-metil-5,7-dicloroindol, el 2-fenilindol o el 1-cianoetil-2,6-dimetilindol; las piridinas, como la 3-ciano-2,6-dihidroxi-4-metil-piridina; los pirazoles, como el 1-fenil-5-amino-pirazol o 3-metil-pirazolona-5 o la 1-fenil-3-metil-pirazolona-5, la 1,3-dimetil-pirazolona-5, la 1-butil-3-metil-pirazolona-5, la 1-oxietil-3-metil-pirazolona-5, la 1-cianoetil-3-metil-pirazolona-5, la 1-(o-clorofenil)-3-metil-pirazolona-5 y la 3-carbometoxi-pirazolona-5; las quinolininas, como la 8-hidroxiquinolina, la 1-metil-4-hidroxiquinolona-2, la N-etil-3-oxi-7-metil- o N,beta-ciano-

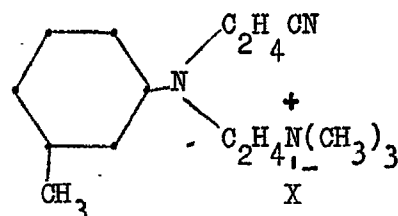
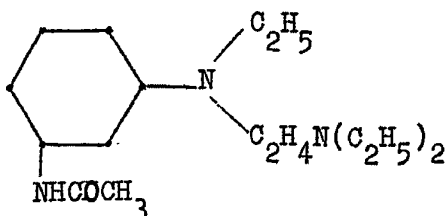


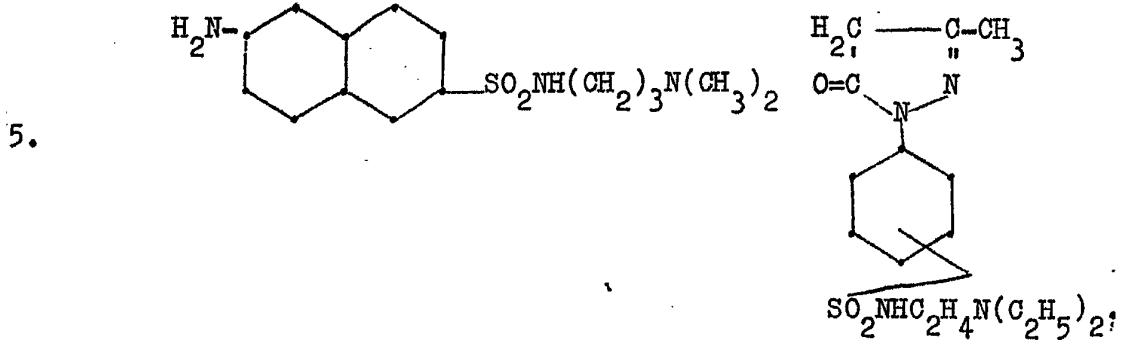
- etil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina; o las pirimidinas, como el ácido barbitúrico, lo mismo que la 1,3-indandiona, la 1,8-naftindandiona, la dimedona, la anilina de ácido acetoacético, la m-hidroxi-N,N-di-etilanilina,
5. la 3-hidroxi-4'-metildifenilamina, el éter monometílico de hidroquinona, la acetilacetona, el 5-hidroxibenzotiazol y la 1,2-difenil-pirazolin-3,5-diona.

- Componentes de copulación fibrorreactivos apropiados son, por ejemplo, la 2,4-dicloro-6-[gamma-(N,m-tolil-N-etilamino)-propil]-amino-1,3,5-triacina, la
10. N,N-di-(gamma-cloro-beta-hidroxipropil)-m-toluidina, la 3-cloro-acetilamino-N,N-dihidroxietil-anilina, las 1-[3'-(beta,p-bencensulfoniloxietilaminosulfonil)-fenil]-3-metil-5-pirazolonas y las N,N-di-(2,3-epoxipropilamilinas).
15. Otros componentes de copulación fibrorreactivos se hallan también en la patente inglesa nº 901.434, columna 2ª, líneas 66 a 125.

- A título de componentes de copulación entran además en cuenta los que llevan un grupo cuaternizable o cuaternizado, como, por ejemplo, la N-metil-N,2-dimetilaminoetil-anilina, el cloruro de N,2-(N'-etil-N'-fenil)-aminoetilpiridinio y asimismo, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas
- 20.

25.





10. Por otra parte, pueden emplearse también como componentes de copulación aminas diazocables, como, por ejemplo, el 1-amino-3-metilbenceno, el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno, la 1-aminonaftalina, etc., para que se originen colorantes aminoazoicos que a su vez pueden ser diazoados y unidos con los componentes de copulación indicados antes, para formar colorantes disazoicos o poliazoicos.

15.

20. En lugar de un componente diazoico unitario puede emplearse también una mezcla de dos o más de los componentes diazoicos según este invento, y en lugar de un componente de copulación unitario, una mezcla de dos o más de los componentes de copulación según este invento.

25. Los componentes de copulación empleados en este invento pueden también dividirse en anilinas, fenoles, naftoles y compuestos con grupo metilénico activo, que están definidos, por ejemplo, en el tratado "The Aromatic Diazo Compounds" de K.H. Saunders, Londres 1949, página 209.

La diazoación de dichos componentes puede



realizarse, por ejemplo, valiéndose de ácido fosfórico concentrado y nitrito sódico o, por ejemplo, con una solución de ácido nitrosil-sulfúrico en ácido sulfúrico concentrado.

5. La copulación puede realizarse igualmente de manera ya conocida; por ejemplo, en medio neutro hasta ácido, eventualmente en presencia de acetato sódico o de sustancias amortiguadoras o catalizadoras semejantes que influyan en la rapidez de copulación, como, por ejemplo, dimetilformamida, piridina o las sales respectivas.

10. La copulación se realiza también con ventaja uniendo los componentes en una boquilla mezcladora, Por tal se entiende un dispositivo en el que los líquidos que se han de mezclar se combinan entre sí en un espacio relativamente pequeño y uno por lo menos de los líquidos se conduce por una boquilla, de preferencia bajo presión. La boquilla mezcladora puede estar construída y actuar según el principio, por ejemplo, de la bomba de chorro de agua, correspondiendo la aportación de uno de los líquidos a la boquilla mezcladora a la aportación de agua en la bomba de chorro de agua y la aportación del otro líquido a la boquilla mezcladora a la unión en el recipiente evacuable de la bomba de chorro de agua, aportación esta última que puede efectuarse igualmente bajo presión elevada.

A causa del átomo de nitrógeno en el anillo tiadiazólico y aun cuando el radical A contenga un átomo de nitrógeno cuaternizable, como, por ejemplo, un grupo



piridínico, estos colorantes pueden cuaternizarse, lo cual se lleva a cabo preferentemente como última etapa.

5. La cuaternización se realiza por tratamiento con ésteres de ácidos minerales fuertes o ácidos sulfónicos orgánicos, como, por ejemplo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, haluros de alquilo (como cloruro, bromuro o yoduro de metilo), haluros de aralquilo (como cloruro de bencilo), ésteres de ácidos alcansulfónicos de peso molecular bajo, como, por ejemplo, el éster metílico del ácido metan-, etan- o butan-sulfónico, y los ésteres alquílicos de ácido (4-metil-, 4-cloro- o 3- o 4-nitro)-bencensulfónico que forman como aniones de halógeno, de semiésteres de ácido sulfúrico o de ácido alcan- o bencen-sulfónico, de preferencia
10. con calentamiento en disolventes orgánicos indiferentes, como xileno, tetracloruro de carbono, o-diclorobenceno y nitrobenceno. Pero también pueden emplearse disolventes como el anhídrido acético, la dimetilformamida, el acetonitrilo o el sulfóxido de dimetilo. Los colorantes
15. cuaternizados contienen como anión Y^- preferentemente el radical de un ácido fuerte, como el del ácido sulfúrico o sus semiésteres, o un ión de haluro, aunque también pueden emplearse como sales dobles (por ejemplo, con cloruro de zinc) o como bases libres.
- 20.

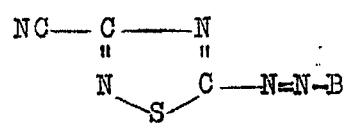
25. Los nuevos colorantes insolubles en agua, sus mezclas entre sí y sus mezclas con otros colorantes azoicos se prestan de modo excelente para teñir y estampar cuero, lana, seda y sobre todo fibras sintéticas, como, por ejemplo, fibras acrílicas o de acrilonitrilo,



- de poliacrilonitrilo o de polímeros mixtos de acrilonitrilo y otros compuestos vinílicos, como ésteres acrílicos, acrilamidas, vinilpiridina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno, o de polímeros mixtos de dicianetileno y acetato de vinilo, lo mismo que de polímeros mixtos en bloque de acrilonitrilo, fibras de poliuretanos, fibras de polipropileno (en particular, fibras de polipropileno modificadas con metales, sobre todo con níquel), como el triacetato y el 2 1/2-acetato de celulosa, y en especial las fibras de poliamidas, como nilón 6, nilón 6,6 o nilón 12, y de poliésteres aromáticos, como los de ácido tereftálico y etilenglicol o 1,4-dimetilciclohexano, así como los polímeros mixtos de ácido tereftálico o isoftálico y etilenglicol. Estos colorantes pertenecen a la clase de los colorantes de dispersión.

Objeto de este invento es por tanto también un procedimiento para teñir o estampar material textil a base de fibras sintéticas, en particular fibras de poliésteres y fibras de polipropileno modificadas con compuestos metálicos o, cuando los colorantes estén cuaternizados, de fibras acrílicas, el cual se caracteriza por emplearse colorantes sin grupos hidrosolubilizantes, de la fórmula

25.



en la que

B representa el radical de un componente de



copulación carente de grupos hidrosolubilizantes ácidos.

- Para teñir en baños acuosos los colorantes insolubles en agua se emplean de conveniencia en forma finamente dividida y se tiñe con adición de dispersantes, como lojía residual de celulosa sulfítica o detergentes sintéticos, o una combinación de diversos humectantes y dispersantes. Normalmente conviene convertir antes de la tinción los colorantes que se hayan de emplear en un preparado tintórico que contenga un dispersante y colorante finamente dividido, en tal forma que al diluir el preparado con agua se origine una dispersión fina. Tales preparados tintóricos pueden obtenerse de manera conocida; por ejemplo, mediante molturación del colorante en forma seca o húmeda y con adición o sin adición de dispersantes durante la operación de molienda.

- Para lograr tinturas más intensas sobre las fibras de polietileno resulta conveniente añadir al baño tintórico un agente de imbibición o bien efectuar la operación tintórica bajo presión, a temperaturas superiores a 100° C (por ejemplo, a 130° C). En calidad de agentes de imbibición son aptos los ácidos carboxílicos aromáticos, como el ácido salicílico; los fenoles, como el o- o p-oxidifenilo; y los compuestos halogenados aromáticos, como el o-diclorobenceno o el difenilo.

Para la termofijación del colorante, el tejido de poliéster fulardado, de conveniencia después de socado previo, se calienta a temperaturas superiores a 100° C (por ejemplo, entre 180 y 210° C), en una



corriente de aire caliente, por ejemplo.

5. Las tinturas que se obtienen por el procedimiento de este invento pueden ser sometidas a un tratamiento ulterior; por ejemplo, mediante calentamiento con una solución acuosa de un detergente dosionizado.

10. En lugar de aplicarse por impregnación, los colorantes que se han expuesto pueden aplicarse también, de acuerdo con este procedimiento, por estampación. Con tal fin se emplea, por ejemplo, una tinta de estampar que además de los agentes auxiliares corrientes; en la estampación (como humectantes y esposantes) contiene el colorante finamente disperso.

15. Por el procedimiento aquí expuesto se obtienen tinturas y estampados vigorosos, de buenas propiedades de solidez. Propiedades de solidez igualmente buenas se logran con el empleo de estos colorantes por el método de la estampación por transferencia, en el que los colorantes se aplican al substrato textil por sublimación a partir de un soporte provisional (por ejemplo, papel), o con la aplicación a partir de disolventes, en la que el colorante se aplica a partir de un disolvente, en el que está disuelto o finamente disperso, al artículo textil que se ha de teñir. A título de disolventes entran en
20. cuenta, por ejemplo, las fracciones de petróleo y sobre todo los hidrocarburos clorados (por ejemplo, percloro-
25. etileno), que pueden emplearse solos o en forma de dispersión junto con agua.

Los nuevos colorantes insolubles en agua pueden emplearse también para teñir en la hilatura



5. poliamidas, poliésteres y poliolefinas. El polímero que se ha de teñir se mezcla de conveniencia en forma de polvos, de granos o de recortes, como solución lista para hilar o en estado fundido, con el colorante, el cual se aporta en estado seco o en forma de una dispersión o solución en un disolvente, eventualmente volátil. Después de distribución homogénea del colorante en la solución o la fusión del polímero, se elabora la mezcla, de manera conocida, mediante colada, prensamiento o extrusión, formando fibras, hilos, monofilamentos, películas, etc.
- 10.

Los nuevos colorantes son particularmente aptos también para teñir fibras poliolefinicas modificadas con metal, y en especial fibras de polipropileno modificadas con níquel, sobre todo cuando el componente de copulación lleva un grupo hidrofílico en posición orto respecto al grupo azoico.

15.

Los colorantes cuaternizados obtenidos por el procedimiento de este invento contienen preferentemente como anión el radical de un ácido fuerte (por ejemplo, del ácido sulfúrico) o de sus semiésteres, o de un ácido arilsulfónico o un ión de halógeno. Dichos aniones, introducidos según el procedimiento en la molécula del colorante, pueden estar reemplazados también por aniones de otros ácidos inorgánicos (por ejemplo, del ácido fosfórico o del ácido sulfúrico) o de ácidos orgánicos (como el ácido fórmico, el ácido láctico o el ácido tartárico); en ciertos casos pueden emplearse asimismo las bases libres. Las sales de los colorantes

20.

25.



pueden usarse también en forma de sales dobles; por ejemplo, con haluros de los elementos del segundo grupo del sistema Periódico, en particular con cloruro de zinc o de cadmio.

5. Los colorantes cuaternizados obtenidos según este invento y las sales de ellos se prestan para teñir y estampar las más diversas fibras totalmente sintéticas, como, por ejemplo, fibras de cloruro de polivinilo, fibras de poliamida, fibras de poliuretano, fibras de polipropileno modificadas básicamente, 10. fibras de poliéster modificadas básicamente y en especial fibras de poliacrilonitrilo.

15. Los colorantes cuaternizados solubles en agua son por lo general poco sensibles a los electrólitos y manifiestan, por ejemplo, solubilidad declaradamente buena en el agua o en 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 con presión 20. atmosférica o bien en recipiente cerrado con temperatura elevada y presión elevada. Pueden utilizarse los agentes igualadores corrientes en el comercio.

25. En los ejemplos que siguen las partes significan, mientras no se haga constar otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

Preparación de los componentes diazoicos

- a) Se disuelven en 600 volúmenes de éter absoluto 49,2 partes (0,4 moles) de cloruro de ácido N-cloro-



5. -cianoformimídico y se enfría la solución hasta -30°. A temperatura de -30° a -20° se introducen en el curso de dos horas 15,3 partes (0,9 moles) de amoníaco. Al cabo de 30 minutos se separa por succión el cloruro amónico originado y se evapora el filtrado a la temperatura del ambiente. Se obtienen 28,2 partes (68 %) de N-clorocianoformamidina de la fórmula



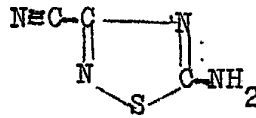
El producto se elabora en bruto. Una muestra recristalizada a partir de agua, con punto de fusión de 110°, dió el análisis siguiente:

15. calculado para $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClN}_3$:
C 23,21% H 1,95% Cl 34,24% N 40,60%

hallado:
C 23,07% H 1,96% Cl 34,10% N 40,62%

20. b) Se disuelven en 140 volúmenes de metanol 28,9 partes (0,28 moles) de N-cloro-cianoformamidina y se instila esta solución, a 0-5°, en una solución de 28,6 partes (0,29 moles) de sulfocianuro potásico en 345 volúmenes de metanol. Se agita la solución a 0-5° durante 30 minutos todavía y se separa por succión el cloruro potásico formado. Se evapora el filtrado en vacío y a la temperatura del ambiente, hasta pequeño volumen, se filtra por succión el producto precipitado y se le lava con un poco de agua. Corresponde a la fórmula

25.



5. y se produce con un rendimiento de 11,2 partes (punto de fusión: 147 a 150°).

Una muestra recristalizada a partir de agua (punto de fusión: 148 a 150°) dió el análisis siguiente:

calculado para $C_3H_2N_4S$:

10.

| | | | | | | | |
|----------|--------|---|-------|---|--------|---|---------|
| C | 28,57% | H | 1,60% | N | 44,42% | S | 25,42% |
| hallado: | | | | | | | |
| C | 28,40% | H | 1,74% | N | 44,27% | S | 25,05%. |

15. c) Se disuelven en 35 volúmenes de metanol al 50 % 11,8 partes (0,06 moles) de N-cloro-tricloroacetamida. Se instila en esta solución, a 0-5°, una solución de 6,5 partes (0,066 moles) de sulfocianuro potásico. Después de una hora de reposo a 0-5°, se forma un precipitado, que se filtra por succión después de 4 horas y

20. se recristaliza de alcohol acuoso con adición de carbón activo. Se aíslan 8,4 partes de 3-triclorometil-5-amino-1,2,4-tiadiazol. Punto de fusión: 192 a 194° (descomposición).

Análisis para $C_3H_5Cl_3N_3S$:

25.

| | | | | | | |
|-----------|---|--------|---|-------|----|--------|
| calculado | C | 16,5% | H | 0,9% | Cl | 48,7% |
| | | | N | 19,2% | S | 14,7% |
| hallado: | C | 16,72% | H | 1,0% | Cl | 48,5% |
| | | | N | 19,3% | S | 14,8%. |

De manera análoga pueden prepararse también los componentes diazoicos en los que X es igual a CBr_3 ,



$(CN)_2CCl$ o $CN-CCl_2$ (X se refiere aquí a la fórmula expuesta primeramente en la introducción).

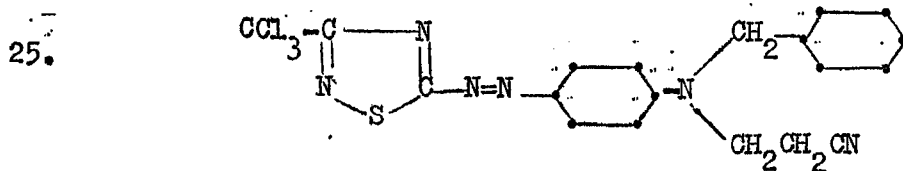
Ejemplo 1

5. Se mezclan con refrigeración 2,8 partes de ácido sulfúrico concentrado y 3 partes de ácido nitrosil-sulfúrico (que contiene alrededor de 12,6 % de N_2O_3) y se diluye la mezcla con 10 partes de ácido propiónico / ácido acético glacial 3:17. Se introducen a temperatura de 0 a 5° en esta solución 2,18 partes (0,01 mol) de 3-triclorometil-5-amino-1,2,4-tiadiazol y a

10. continuación 10 partes de ácido propiónico / ácido acético glacial 3 : 17. Se agita la mezcla durante dos horas a temperatura de 0 a 5° y luego se añade a gotas a la solución límpida una solución de 2,5 partes (0,01 moles) de N-bencil-N-cianoetilnilina en 70 volúmenes de metanol. Se agita la mezcla durante dos horas a temperatura de 0 a 5°, luego durante diez horas a la temperatura del ambiente, se la vierte en agua con hielo y se la filtra por succión. Se lava el producto para eximirlo de ácido y se le seca en vacío a 50°, El colorante corresponde a la fórmula

15.

20.



y tinte las fibras de poliéster con matices rojoamarillentos.



| | X' | B' | Matiz sobre fibras de poliéster | |
|-----|----|------------------|--|--------------|
| 5. | 15 | CN | N-beta-ctoxicarboniletíl-N-beta-fenoxicarboniloxietílanilina | rojo azulado |
| | 16 | CN | N-beta-cianoetil-N-beta-metoxietíl-3-benzoilaminoanilina | violado |
| | 17 | CN | N-beta-aminocarbonil-N-n-butíl-m-toluidina | azul rojizo |
| 10. | 18 | CN | N-beta-cianoetil-N-gamma-fenilaminocarboniloxipropílanilina | rojo |
| | 19 | CN | éter 3-N-beta-cianoetilaminodifenílico | " |
| | 20 | CN | N-beta-gamma-dihidroxipropíldifenilamina | azul |
| 15. | 21 | CN | N-beta-fenil-beta-hidroxietíl-N-etílanilina | " |
| | 22 | CN | N-gamma-nicotiniloxipropil-N-beta-cianoetil-3-trifluorometil-anilina | rojo azulado |
| | 23 | CN | 3-N-beta-cianoetilaminodifenilo | " |
| 20. | 24 | CN | 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona | anaranjado |
| | 25 | CN | 1-beta-hidroxietíl-3-metil-5-aminopirazol | " |
| | 26 | CN | 2-metilindol | rojiamarillo |
| 25. | 27 | CCl ₃ | N-etil-N-beta-cianoetil-anilina | rojo azulado |
| | 28 | CCl ₃ | N-etil-N-beta-ftalimidoeetil-m-toluidina | violado |
| | 29 | CCl ₃ | 3-etansulfonamidoanilina | rojo azulado |
| | 30 | CCl ₃ | N-etil-N-beta-fenoxicarboniletílanilina | " |
| | 31 | CCl ₃ | N-beta-cianoetil-N-beta-fenacetílanilina | " |
| | 32 | CCl ₃ | 3-acetilaminodifenilamina | azul rojizo |



| | X' | B' | Matiz sobre fibras de poliéster |
|-----|----|---|---------------------------------|
| 5. | 33 | CCl ₃ N-beta-cianoetil-N-beta-n-butylaminocarboniloxietilanilina | rojo azulado |
| | 34 | CCl ₃ N-beta-aminocarbonil-N-n-butyl-m-toluidina | azul rojizo |
| | 35 | CCl ₃ N-beta-fenilsulfonilaminoetil-N-propilanilina | violado |
| | 36 | CCl ₃ éter 3-N-beta-cianoetilaminodifenílico | rojo |
| 10. | 37 | CCl ₃ N-beta-acetilaminoetil-N-isopropilanilina | azul rojizo |
| | 38 | CCl ₃ N-beta-fenilacetoxietil-N-beta-cianoetilalanilina | rojo azulado |
| | 39 | CCl ₃ 1-beta-hidroxi-etil-3-metil-5-aminopirazol | anaranjado |
| 15. | 40 | CCl ₃ 2-metilindol | rojiamarillo |

Tinción con carrier

Se limpian preliminarmente 100 partes de material de fibra de tereftalato de polietileno en un baño que por 1000 partes de agua contiene de 1 a 2 partes de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico y 1 parte de solución acuosa concentrada de amoníaco, durante media hora. A continuación se trata el material a 50°, durante 15 minutos, en un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de agua 9 partes de fosfato amónico secundario y 1,5 partes de la sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazoldisulfónico. Luego se disuelven gradualmente 9 partes de o-fenilfonolato sódico, se añaden y a continuación, por removimiento del material textil durante



- 15 minutos a temperatura de 50 a 55°, se suscita la captación del o-fenilfenol puesto en libertad. Se añade seguidamente el preparado colorante obtenido según el párrafo primero del Ejemplo 2, se lleva el baño a ebullición en el curso de 1/2 hora a 3/4 de hora y se tñe durante 1 a 1 1/2 horas lo más cerca posible de la temperatura de ebullición. A continuación se enjuaga bien y eventualmente se lava durante 1/2 hora a temperatura de 60 a 80° con una solución que contiene por
- 5.
10. 1000 partes de agua 1 parte de sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecilbencimidazol-disulfónico. Se obtiene una tintura rojoamarillenta de excelente solidez a la sublimación y a la luz.

Tinción a temperatura alta

15. Se muele en húmedo 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 1 con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido dinafiltimetandisulfónico y se seca.
20. Se remueve este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10 % de la sal sódica del ácido N-bencil-mu-heptadecil-bencimidazoldisulfónico y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40 %. De esto se prepara por dilución con agua un baño tintórico de 4000 partes.
25. Se introducen en este baño, a 50°, 100 partes de un tejido limpio de fibra de poliéster, se aumenta la temperatura en el curso de media hora hasta 120-130° y se tñe a esta temperatura y en recipiente cerrado durante una hora. A continuación se enjuaga bien. Se

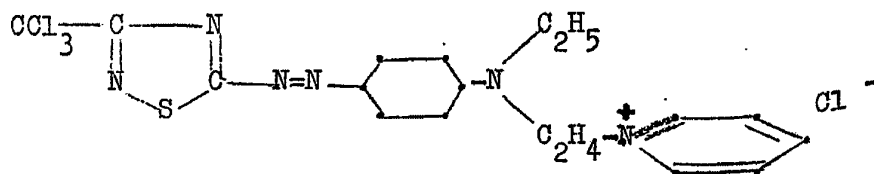


obtiene una tintura rojoamarillenta intensa, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

Ejemplo 2

5. Se diazoan 2,18 partes de 3-triclorometil-5-amino-1,2,4-tiadiazol procediendo como en el Ejemplo 1. A 0-5º, se añade la solución diazoica a una solución de 2,63 partes de cloruro de 2'-(N'-etil-anilino)-N-etil-piridinio en 50 partes de agua. Se continúa
10. agitando la mezcla durante una hora aproximadamente y se la ajusta a neutralidad con solución de acetato sódico. Terminada la copulación, se evapora la mezcla reaccional en un evaporador giratorio, se disuelve el residuo en agua, en caliente, y se clarifica
15. por filtración. Se precipita el filtrado por salificación, se filtra para separar el colorante precipitado, se lo lava con solución al 10% de cloruro sódico y se le seca. El colorante obtenido, de la fórmula

20.



25.

tiñe las fibras de poliacrilonitrilo con matices rojo-azulados de excelentes propiedades de solidez.

De manera análoga se obtienen colorantes que tiñen las fibras acrílicas con los matices indicados en la columna II de la tabla que sigue si se copula 3-triclorometil-5-amino-1,2,4-tiadiazol diazoado con



los componentes de copulación reseñados en la columna I.

| | I | | II |
|-----|----------|----------------------------|--------------|
| 5. | | | |
| 10. | <p>1</p> | CH_3SO_4^- | rojo |
| 15. | <p>2</p> | CH_3SO_4^- | rojo azulado |
| 20. | <p>3</p> | J- | rojiamarillo |
| 25. | <p>4</p> | CH_3SO_3^- | anaranjado |



| | I | II |
|----|----------|---|
| 5. | <p>5</p> | <p>$1/2 \text{SO}_4^-$ rojiamarillo</p> |

10. De manera análoga, se obtienen colorantes que tiñen las fibras acrílicas con los matices indicados en la columna II de la tabla que sigue si se copula con los componentes de copulación reseñados en la columna I el 3-ciano-5-amino-1,2,4-tiadiazol.

15

| | I | II |
|-----|----------|--|
| 20. | <p>1</p> | <p>Cl^- violado</p> |
| 25. | <p>2</p> | <p>Br^- violado</p> |



| | I | | II | |
|-----|---|--|----------------------------|--------------|
| 5. | 3 | | CH_3CO_2^- | rojo azulado |
| 10. | 4 | | Cl^- | rojiamarillo |
| 15. | 5 | | CH_3SO_3^- | anaranjado |
| 20. | 6 | | CH_3SO_4^- | rojo azulado |



| | I | | II |
|---------|---|----------------------------------|--------------|
| 5. 7 | | 1/2 SO ₄ ⁻ | rojiamarillo |
| 10. | | | |

Prescripción tintórea (Poliacrilonitrilo)

15. Se disuelve 1 parte del colorante obtenido según el Ejemplo 2 en 5000 partes de agua, con adición de 2 partes de ácido acético al 40 %. A 60°, se introducen en este baño tintóreo 100 partes de hilo seco de hebra de poliacrilonitrilo, se aumenta la temperatura hasta 100° en el curso de media hora y se tiñe durante una hora a temperatura de ebullición. Luego se enjuaga bien la tintura y se la seca. Se obtiene una tintura 20. rojoazulada de muy buena solidez a la luz, a la sublimación y al lavado.

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 18040/73 del 21 de Diciembre de 1973.

1.- Procedimiento para la síntesis de coloran-





tes azoicos sin grupos sulfónicos, esencialmente de la serie monoazoica o disazoica sin grupos de ácido sulfónico, que contienen a lo menos un grupo 1,2,4-tiadiazolil-5-azoico, eventualmente cuaternizado, y que

5. llevan en posición 3 un grupo de ciano, dicloro-ciano-metilo, cloro-diciano-metilo, trifluorometilo, tribromometilo o triclorometilo, caracterizado por copularse el compuesto de diazonio de un 5-amino-1,2,4-tiadiazol correspondiente con un componente de copulación carente de grupos ácidos hidrosolubilizantes y

10. a continuación, eventualmente, cuaternizarse el colorante azoico formado, si presenta átomos de nitrógeno cuaternizables.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

15. caracterizado porque, en su realización, se preparan por copulación colorantes de la fórmula



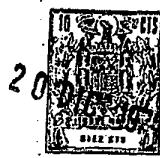
en la que

20. D es un radical de 1,2,4-tiadiazol o 1,2,4-tiadiazolío que lleva en posición 3 un radical de trifluorometilo, tribromometilo, ciano-dicloro-metilo, diciano-cloro-metilo, ciano o triclorometilo y

25. B es el radical de un componente de copulación que está ligado directamente o por medio de un radical azofenilénico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse en concepto de componente





diazoico la 3-ciano-1,2,4-tiadiazolil-5-amina.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse en concepto de componente diazoico la 3-triclorometil-1,2,4-tiadiazolil-5-amina.

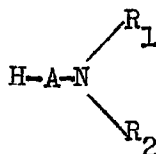
5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado en que en el componente de copulación H-B el símbolo B es un radical de un fenol o naftol, de una pirazolona, de una piridona, de un aminopirazol, de un compuesto ceto enolizable, de un indol o de un componente de copulación de la serie anilínica.

6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse un componente de copulación heterocíclico.

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse un componente de copulación de la serie anilínica o aminonaftalínica.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse un componente de copulación de la fórmula

20.



en la que

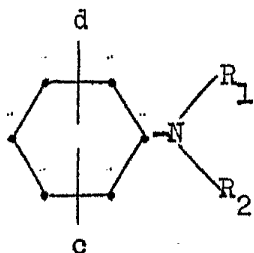
25. A es un radical l-fonílico, eventualmente substituído.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse un componente de copulación de la fórmula





5.



en la que

c y d

son en cada caso un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquílico, alcoxilico, alcoxialcoxilico o alquilmercaptico de peso molecular bajo, un grupo arílico, arilmercaptico o ariloxilico, un radical cicloalquílico, cicloalquilmetilico o aril-alquílico inferior o un radical acilamínico;

10.

15.

d

puede ser también un radical de alcoxilo inferior-carbonilo;

y

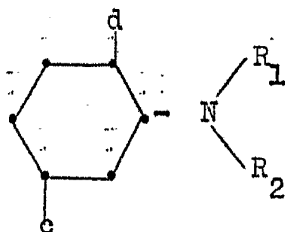
20.

R_1 y R_2

son átomos de hidrógeno o radicales (eventualmente substituidos y/o interrumpidos por heteroátomos) alquílicos.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por emplearse un componente de copulación de la fórmula

25.





de preferencia es un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o arílico eventualmente sustituido o un radical sulfolanílico;

5. R_5 es un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo inferior, alcoxilo inferior, ciano, alcoxilo inferior-carbonilo, carbamilo, alcoxilo inferior-alcoxilo inferior-carbonilo, fenoxilo o fenilo;

10. w y es igual a 1 ó 2.

12.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse el componente de copulación de la fórmula



20. en la que

$Y = OH$ o NHR_6 (donde R_6 es un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo inferior o de fenilalquilo) y

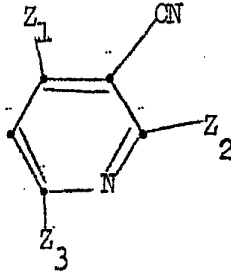
25. R_7 y R_8 son en cada caso átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo inferior, alcoxilo inferior, nitro, sulfonilamido, N-alquilo inferior-sulfonilamido o N,N-di-alquilo inferior-sulfonilamido.





13.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse los componentes de copulación de la fórmula

5.



10.

en la que

dos de los radicales

Z significan grupos de la fórmula $-NR_9R_{10}$ y el otro radical Z significa un grupo de las fórmulas $-NR_9R_{10}$, $-OR_{11}$ o $-S-R_{11}$,

15.

donde

R_9 , R_{10} y R_{11} significan cada uno hidrógeno o radicales de arilo, aralquilo, cicloalquilo o un radical alifático,

20.

R_9 y R_{10} pueden formar un anillo que contenga el aminonitrógeno y los radicales

$-NR_9R_{10}$ pueden ser iguales o diferentes entre sí.

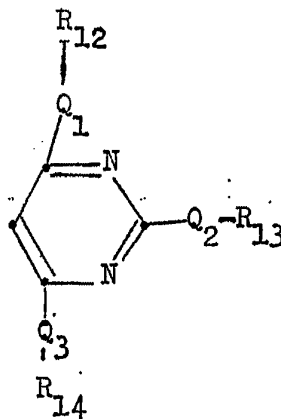
14.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse los componentes de copulación de la fórmula

25.





5.



10.

en la que

Q_1 significa un puente $-N-$ y los otros símbolos R_{15}

Q_2 , independientemente uno de otro, significan un átomo de oxígeno o de azufre o el puente $-N(R_{15})$, donde R_{15} es hidrógeno o un grupo de alquilo inferior,

15.

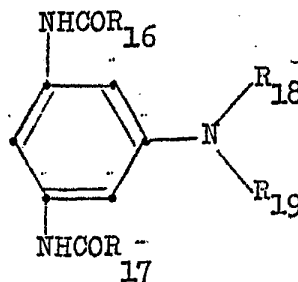
mientras que

R_{12} , R_{13} y R_{14} son radicales de hidrocarburo (eventualmente substituidos) o átomos de hidrógeno.

20.

15.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por emplearse componentes de copulación de la fórmula

25.





en la que

R₁₆ y R₁₇

significan en cada caso, independientemente uno de otro, un átomo de hidrógeno, un radical (eventualmente substituído) de alquilo, arilo, alcoxilo, ariloxilo, alquilamino o arilamino, un radical de (alquiloxi- o ariloxi)-carbonilo, un radical de (alquiloxi- o ariloxi)-carbonilalquilo, un radical de (ariloxi-, ariltio- o arilamino)-alquilo, un radical de estirilo o un radical de aralquilo, tiofenilo o pirídilo y

5.

10.

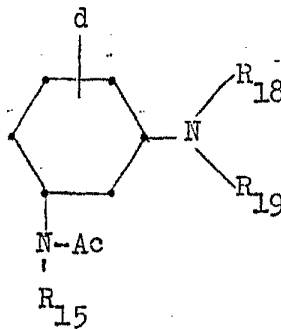
R₁₈ y R₁₉

significan radicales alquílicos, eventualmente interrumpidos por un heteroátomo a lo menos y/o eventualmente substituídos.

15.

16.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse el componente de copulación de la fórmula

20.



25.

en la que

Ac es el radical acílico de un ácido carboxílico inferior alifático o aromático, de un semiéster de ácido carbónico, del ácido carbamínico o sulfónico o de un radical de





la fórmula $-CO-NH_2$;

5. d es un átomo de hidrógeno, de cloro o de bromo o un grupo de alquilo inferior, alcoxilo inferior, alquiltio inferior, fenilo, feniloxilo, feniltio, alquilo inferior-carbonilo o alquilamino inferior-carbonilo;

y

10. R_{18} y R_{19} significan radicales alquílicos, eventualmente interrumpidos por un heteroátomo a lo menos y/o eventualmente substituidos.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por emplearse componentes de copulación en los que d es un átomo de hidrógeno.

15. 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 ó 17, caracterizado por emplearse componentes de copulación en los que Ac es un radical de alquilo inferior-carbonilo.

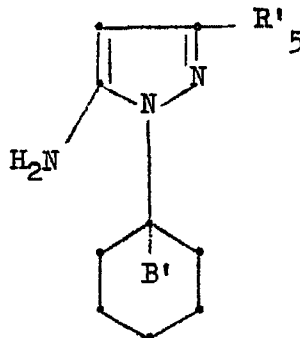
20. 19.- Procedimiento según las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado por emplearse componentes de copulación en los que R_{17} y R_{18} significan grupos de fenil-alquilo inferior, ciano-alquilo inferior, cianoctoxi-alquilo inferior, alquilo inferior-carboniloxi-alquilo inferior, alcoxilo inferior-alquilo inferior o alquilo inferior.

25. 20.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por emplearse componentes de copulación de la fórmula





5.



10.

en la que el anillo

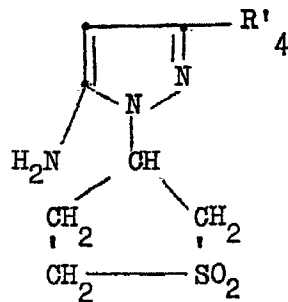
B' puede estar substituído por átomos de halógeno o por grupos de hidroxilo, de acilamino o de alquilo inferior y

R₅' es un radical de alquilo inferior.

15.

21.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por emplearse el componente de copulación de la fórmula

20.



25.

en la que

R₄' es un átomo de hidrógeno o un radical de arilo alcoxilo inferior o de alquilo inferior.

30.

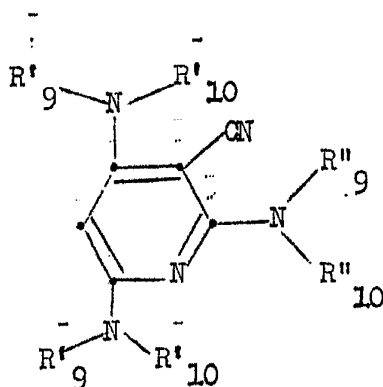
22.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por emplearse el componente de copulación





de la fórmula

5.



10.

en la que

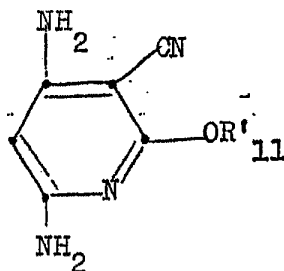
R₉' y R₁₀' son átomos de hidrógeno y

R₉'' y R₁₀'' son átomos de hidrógeno o grupos de metilo, etilo, propilo y/o butilo.

15.

23.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por emplearse el componente de copulación de la fórmula

20.



en la que

R₁₁' es un grupo alquílico de 1 a 12 átomos de carbono, eventualmente substituído, un

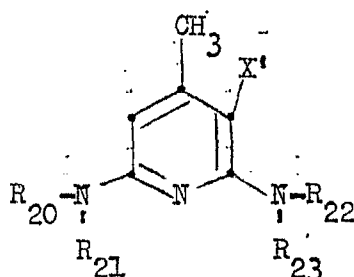
25.

radical ciclohéxílico o un radical aromático.

24.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por partirse de componentes de copulación de la fórmula



5.



en la que

10. X significa ciano o carbonamida;
- R₂₀ significa hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de C, alquilo substituído eventualmente por hidroxilo, por alcoxilo de 1 a 8 átomos de C o por alquilamino con un total de 8 átomos
15. eventualmente por cloro, por metilo, por etilo, por beta-hidroxi etilo, por metoxilo o por etoxilo; ciclohexilo, bencilo, fenil-etilo o N-pirrolidinilalquilo con 2 ó 3 átomos de C en el radical alquílico;
20. R₂₁ significa hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de C o alquilo substituído eventualmente por hidroxilo, por alcoxilo de 1 a 8 átomos de C o por alquilamino con un total de 8 átomos de C a lo sumo;
25. R₂₀ y R₂₁, junto con el nitrógeno, significan el radical de la pirrolidina, de la piperidina, de la morfolina, de la piperacina o de la N-metil-piperacina;
- e independientemente uno de otro





R_{22} tiene el mismo significado que R_{20} ;

R_{23} tiene el mismo significado que R_{21} y

R_{22} y R_{23} tienen el mismo significado que R_{20} y R_{21} .

5. 25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado por partirse de componentes de copulación en los que R_{19} y R_{20} son átomos de hidrógeno y X' es un grupo ciano.

10. 26.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse componentes de copulación de la serie indólica.

27.- Procedimiento según la reivindicación 26, caracterizado por emplearse en concepto de componente de copulación el 2-metil- o 2-fenil-indol o sus derivados N-alquilados.

15. 28.- Procedimiento para la síntesis de colorantes azoicos sin grupos sulfónicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 61 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20. Madrid, a 20 Diciembre 1974

p.a.

JAIME ISEBA

p. p.

Firmado: JOSE L. MCRA

fm.