

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A 1
	⑪ 442.699	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

⑭ PRIORIDADES:	⑮ FECHA	⑯ PAIS
⑰ NUMERO		
11354/72	31 julio de 1972	SUIZA
17824/72	7 diciembre 1972	"
1618/73	5 febrero 1973	"
2523/73	21 febrero 1973	"

⑲ FECHA DE PUBLICIDAD	⑳ CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B/D06P	㉑ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-----------------------	--	-------------------------------------

㉒ TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES BASICOS LIBRES DE GRUPOS ACIDO SULFONICO.

㉓ SOLICITANTE (S)
SANDOZ A.G.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Basilea, Suiza.

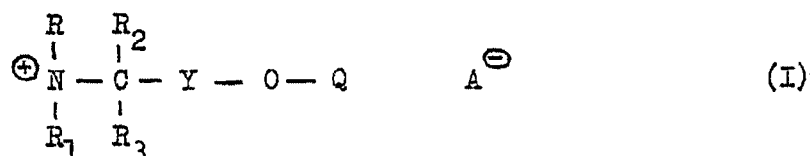
㉔ INVENTOR (ES)
Beat Henzi

㉕ TITULAR (ES)

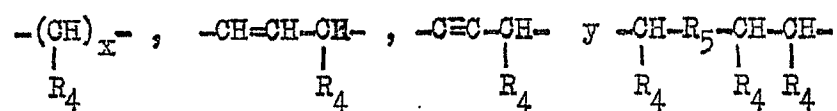
㉖ REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO y MODET.

BAD ORIGINAL

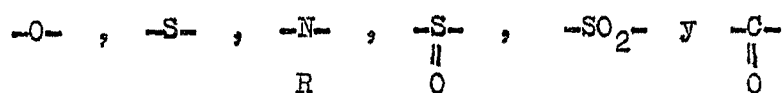
Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar colorantes básicos, libres de grupos ácidos sulfónicos, que pueden contener al menos un sustituyente capacitado para la adición de un protón y/o al menos un grupo catiónico, y que contienen al menos un grupo de fórmula:



donde R es un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, R₁ se elige entre grupos amino, alcoxi y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, Y se elige entre los restos de fórmulas:

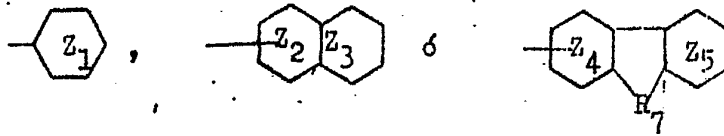


donde R₂, R₃ y R₄, en cada caso, se eligen entre hidrógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, R₅ se elige entre un heteroátomo y un grupo de heteroátomos tal como:

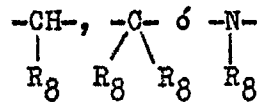


R₆ se elige del grupo consistente en hidrógeno y un resto hidrocarburo, sustituido o insustituido, A es un anión, x represen-

ta 1 a 9 y Q es un resto de fórmula

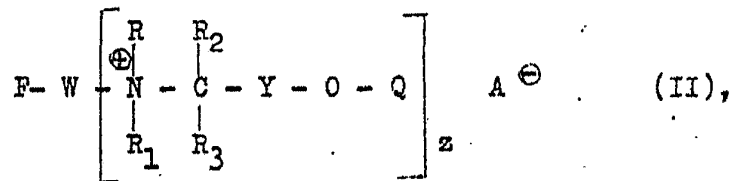


donde R_7 significa $-S-$, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-CH_2-$,



5 y R_8 significa un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, los anillos aromáticos Z_1 a Z_5 pueden estar
 10 ulteriormente sustituidos excepto por grupos que los hagan solubles en agua y grupos catiónicos y los restos R y R_1 , cuando R_1 significa un resto hidrocarburo tanto sustituido como insustituido, junto con el otro resto enlazado al átomo N^{\oplus} pueden formar un heterociclo tanto saturado como parcialmente saturado.

Los colorantes corresponden a la fórmula



15 en la que F significa el resto de un colorante libre de grupos ácido sulfónico y z significa 1 - 2, w es tanto un enlace directo como un miembro de puente, por ejemplo, un miembro

bro de puente bivalente, correspondiendo por cada grupo catiónico un grupo iónico.

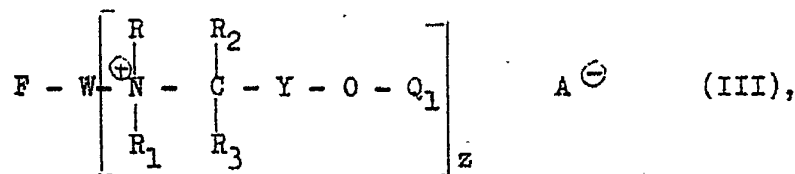
5 La invención se refiere especialmente a colorantes azoicos básicos, libres de grupos ácido sulfónico, por ejemplo, a colorantes triazoliazóicos básicos o, entonces, a los correspondientes colorantes estirílicos, colorantes hidrazónicos (colorantes azometílicos), colorantes metínicos, colorantes antraquinónicos, colorantes quinoftalónicos, colorantes nitro, colorantes trifenilmetánicos, etc.

10 F puede significar, por lo tanto, el resto de una de las clases de colorantes antes mencionadas.

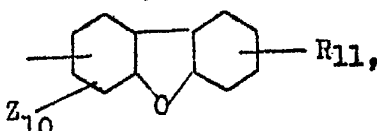
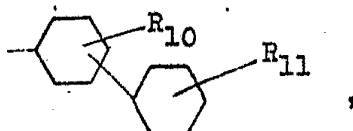
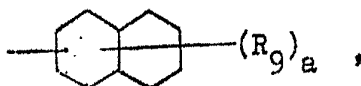
15 Los colorantes básicos pueden contener como grupos catiónicos un grupo elegido entre amonio hidrazinio, cicloimonio, e hidroxilamonio eterado. El grupo catiónico puede estar enlazado, a través de un miembro puente, externamente al cuerpo del colorante.

20 Los colorantes pueden contener, además del resto de fórmula (I) que contiene un grupo iónico, un ulterior grupo catiónico y/o un grupo amino primario, secundario o terciario protonizable.

Los colorantes corresponden también a la fórmula



en la que Q_1 se elige entre un resto de fórmula



5 y un resto, tanto sustituido como insustituido, de carbazo-
lilo, dibenzotiofenilo, dibenzotiofenildioxililo, flucreni-
lo y fluorenonilo, donde R_9 se elige entre hidrógeno, halóge-
nitro, ciano, trihalógenoalquilo, restos alquilo y alcoxi,
tanto sustituidos como insustituidos, un resto aralquilo,
10 un resto carbaroilo, un grupo amino primario, secundario o
terciario, un resto acilo, por ejemplo, tanto un resto arilo-
lo como un grupo acilamino, un grupo carbamoilo, un grupo
N-alquilcarbamoilo, un grupo N,N-dialquilcarbamoilo, un gru-
po N-alquil-N-arilcarbamoilo, un resto sulfamoilo, N-alquil-
15 sulfamoilo, N,N-dialquilsulfamoilo, un resto alquilsulfoni-
lo, respectivamente, arilsulfonilo, aralcoxi, ariloxi, por
ejemplo, naftoxi, un resto carboxilato tanto de alquilo co-
mo de arilo, un resto ariloxialquilo, respectivamente, un
resto arilazoico, R_{10} se elige entre hidrógeno y un resto
20 alquilo de bajo peso molecular, R_{11} se elige entre hidróge-
no, un resto alquilo, arilo, alcoxi y ariloxi, tanto sustituid

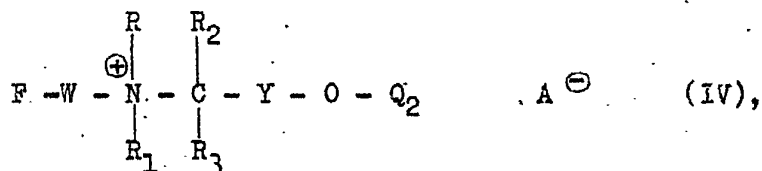
do como insustituido, halógeno, $-CF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-CO-R_{12}$,
 $\overset{\text{O}}{\parallel}{-C-O-R_{12}}$, $\overset{\text{O}}{\parallel}{-O-C-R_{12}}$, $-SO_2-R_{12}$, $-SO_2-N(R_{12})_2$, $-NH-C-R_{12}$,

$-SO_2-NH-R_{12}$ ó $-CO-NH-R_{12}$; R_{12} se elige entre un resto hidro-
carburo, tanto sustituido como insustituido y a significa
5 1, 2 ó 3. El símbolo a puede estar también representado por
un número 1 a 5 cuando R_9 significa halógeno.

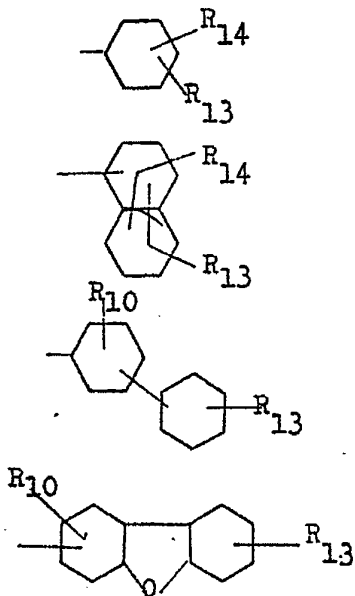
Colorantes adecuados corresponden a las fórmulas
(II) y (III), donde z significa el número 1 y F significa el
resto de un colorante tanto azoico como antraquinónico.

10

Los colorantes corresponde también a la fórmula

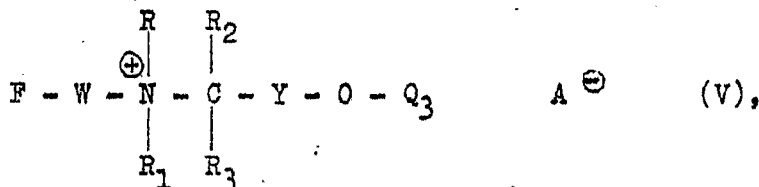


donde Q significa un resto de fórmula



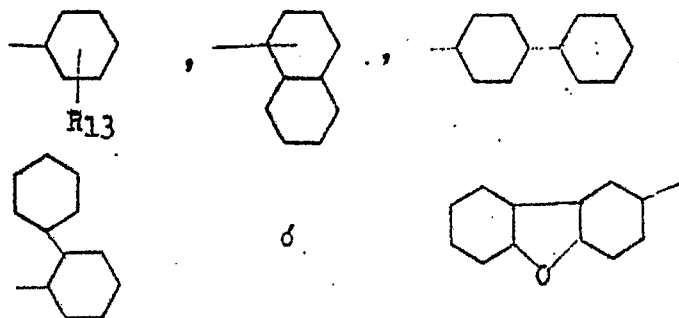
R_{13} y R_{14} , en cada caso, se eligen entre hidrógeno, restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, halógeno, nitro, ciano, trifluormetilo, un resto benciloxi y fenoxi, un grupo de fórmula $-CO-R_{15}$, $-C(=O)-O-R_{15}$, $-SO_2-R_{15}$, $-SO_2-NH-R_{15}$

5 $-SO_2-N(R_{15})_2$, $-NH-C(=O)-R_{15}$ ó $-CO-NH-R_{15}$, y R_{15} significa un resto alquilo de bajo peso molecular, respectivamente los colorantes de fórmula



en la que Q_3 significa un resto de fórmula

10

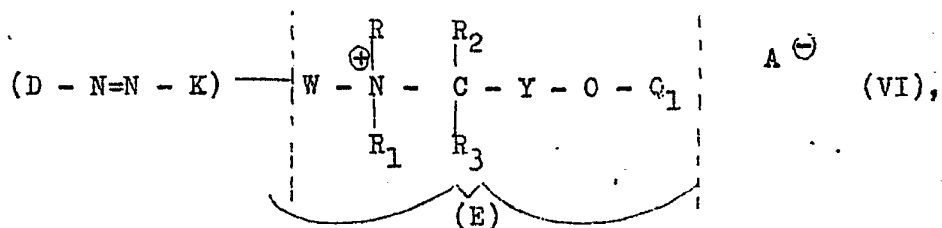


y R_{13} se elige entre hidrógeno, halógeno, ciano y el grupo $-NO_2$.

15

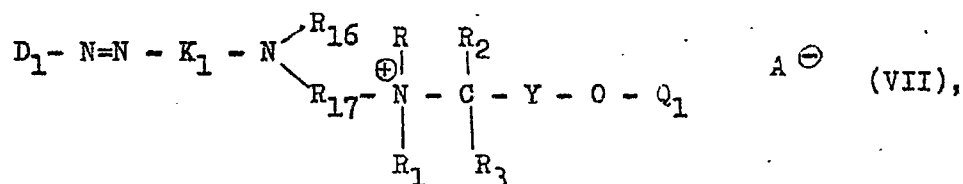
Colorantes especialmente buenos son aquellos en los cuales los restos R_{13} y R_{14} en cada caso, se eligen entre hidrógeno, halógeno, $-CF_3$, $-CN$, $-NO_2$ y restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular.

Los colorantes corresponden también a la fórmula

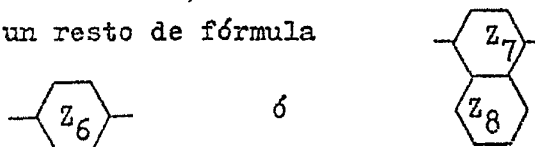


5 en la que D significa el resto de un componente diazoico y K significa el resto de un componente de copulación y el grupo de fórmula (E) está contenido tanto en el componente diazoico como en el componente de copulación, correspondiendo por cada grupo catiónico un grupo iónico.

Los colorantes corresponden también a la fórmula



10 en la que D₁ significa el resto de un componente diazoico tanto aromático-carbocíclico como aromático-heterocíclico, K₁ significa un resto de fórmula



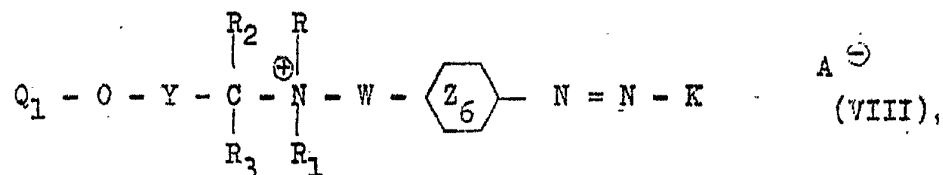
15 R₁₆ se elige entre hidrógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, R₁₇ significa un resto hidrocarburo bivalente, tanto sustituido como insustituido, que puede estar interrumpido tanto por heteroátomos como por gru-

pos de heteroátomos, por ejemplo, un resto alquilo de cadena recta o ramificada, que puede estar interrumpido por heteroátomos tales como -O-, -S- ó -N- o por enlaces do-

R₅

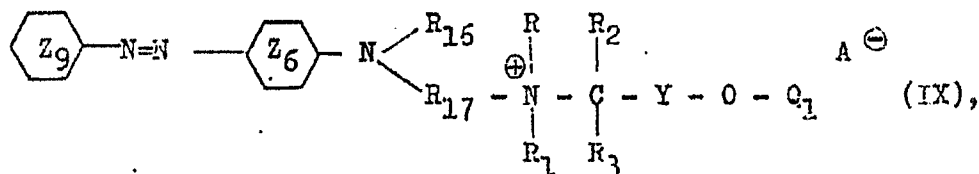
bles o enlaces triples, y los restos aromáticos Z₆ a Z₈ pueden estar ulteriormente sustituidos, excepto por grupos que los hagan solubles en agua; respectivamente los colorantes de fórmula

5

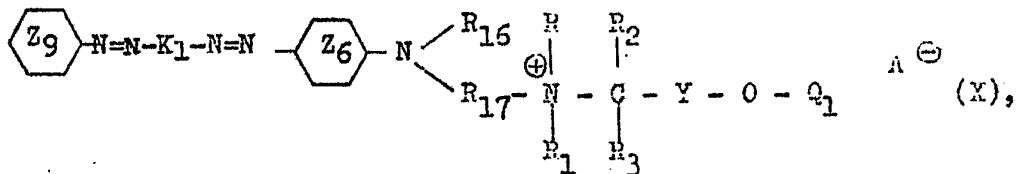


los colorantes de fórmula

10

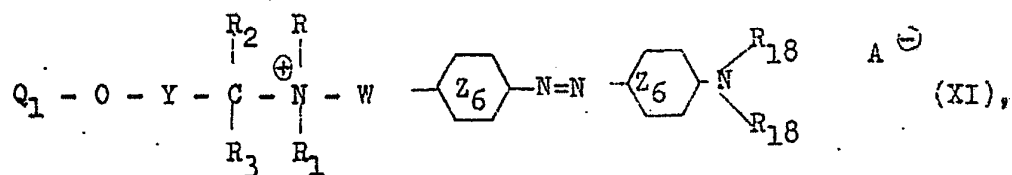


los colorantes de fórmula



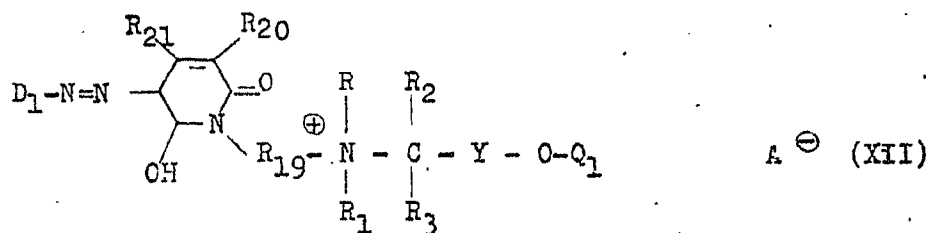
donde el anillo aromático Z₉ puede estar ulteriormente sustituido, excepto por grupos que los hagan solubles en agua y grupos catiónicos; los colorantes de fórmula

15



donde R_{18} , en cada caso, significa un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, respectivamente, junto con el átomo de N enlazado con R_{18} significa un heterociclo; los colorantes de fórmula

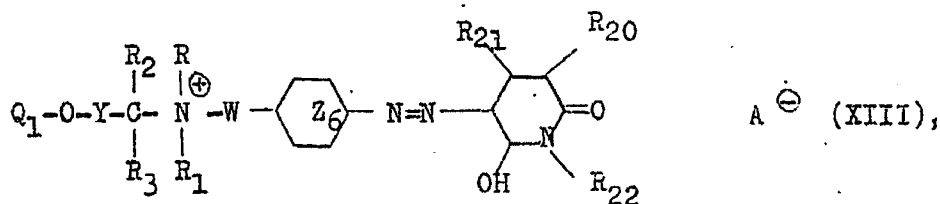
5



donde R_{19} se elige entre un resto alquileno y alquilenilo, tanto de cadena recta como ramificada, tanto sustituido como insustituido, que puede estar interrumpido tanto por heteroátomos como por grupos de heteroátomos, tales como por $-O-$, $-N-$, R_{20} se elige entre halógeno, $-NO_2$ y CN y R_{21} se elige

10

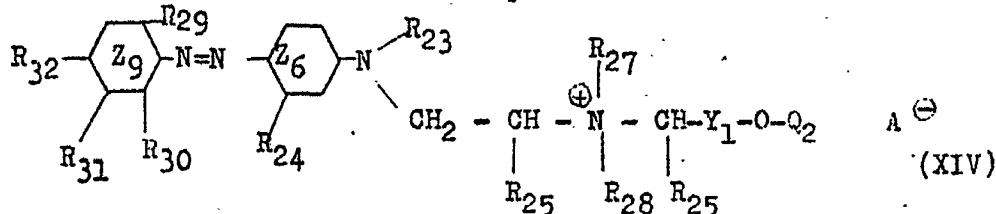
entre un resto alquilo tanto sustituido como insustituido, arilo y heterocíclico; los colorantes de fórmula



15

en la que R_{22} se elige entre hidrógeno, un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, un resto heterocíclico y un grupo amino tanto sustituido como insustituido.

Los colorantes corresponden también a la fórmula



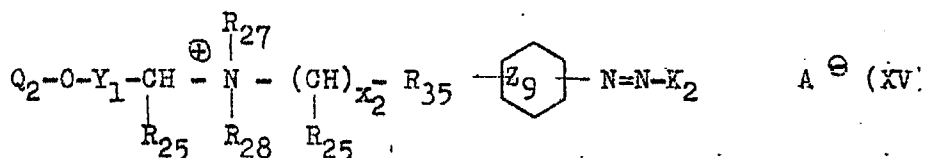
donde Y_1 significa un resto de fórmula $-(\text{CH})_1-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\text{F}-$,
 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-$ ó $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}-$, donde R_{23} se elige entre hidróge-

no, un resto alquilo de bajo peso molecular, fenilo, un res-
to bencilo, 2-hidrogenoetilo, 2-cloroetilo, 2-alecoxietilo,
2-fenoxietilo, 2-acetoxietilb, 2-benzoiloxietilo, 2-ciane-
tilo, 2-darbalcoxietilo, 2-dialquilcarbamoiloxietilo, 4'-me-
toxi- y 4-etoxifenilo, R_{24} se elige entre hidrógeno, haló-
geno y resto alquilos y alcoxi de bajo peso molecular, R_{25}
se elige entre hidrógeno, un resto fenilo y un resto alquilo
de bajo peso molecular, R_{26} se elige entre hidrógeno y un
resto alquilo de bajo peso molecular, R_{27} se elige entre un
resto alquilo de bajo peso molecular, un resto bencilo, fe-
nilo y ciclohexilo, R_{28} se elige entre restos alquilo y al-
coxi de bajo peso molecular y un grupo amino, R_{29} significa
hidrógeno, $-\text{NO}_2-$, $-\text{CN}$, halógeno, alquilo o alcoxi de bajo
peso molecular, $-\text{SO}_2-\text{R}_{33}$, R_{30} se elige entre hidrógeno,
 $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, halógeno, alquilo y alcoxi de bajo peso mole-
cular, $-\text{SO}_2-\text{R}_{33}$, R_{31} se elige entre hidrógeno, halógeno,
 $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}_{34}$ y $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}_{33})_2$, R_{32} se elige entre

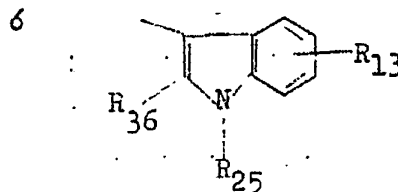
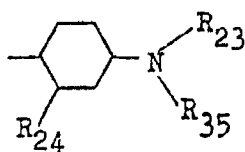
- 5
- 10
- 15
- 20

hidrógeno, halógeno, trihalogenoalquilo, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-$
 R_{34} , $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}_{33})_2$, $-\text{SO}_2-\text{R}_{33}$, $\text{R}_{33}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ ó $\text{R}_{33}-\underset{\text{O}}{\text{O}}-\text{C}-$, resto alquí-

los y alcoxi de bajo peso molecular, un resto fenoxi y un
 resto para-cloro-fenoxi, R_{33} significa un resto hidrocar-
 5 buro, tanto sustituido como insustituido, R_{34} se elige en-
 tre hidrógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como
 insustituido y x_1 significa 1 a 5; respectivamente a la
 fórmula



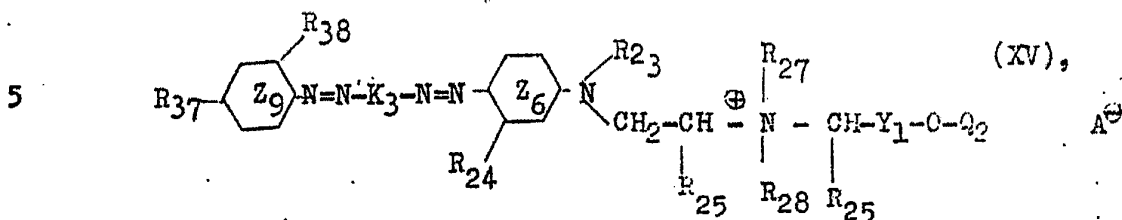
10 donde R_{35} significa $-\underset{\text{O}}{\text{C}}-$ ó $-\text{SO}_2-$ y K significa uno de los
 restos de fórmulas



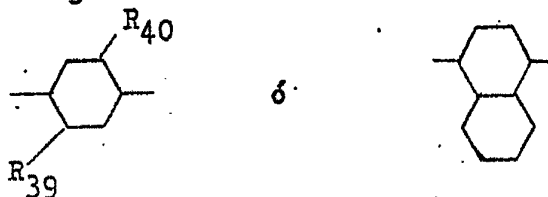
x_2 significa 1 - 2, R_{35} se elige entre un resto alquilo de
 bajo peso molecular, un resto bencilo, un resto 2-hidroxieti-
 15 lo, 2-cloroetilo, 2-alcoxialquilo, 2-fenoxialquilo, 2-aceto-

xiétilo, 2-benzotioxietilo, 2-alanatiilo, 2-carbalcoxiétilo y R₃₆ se elige entre un resto alquilo, alqueniilo y arilo, tanto sustituido como insustituido.

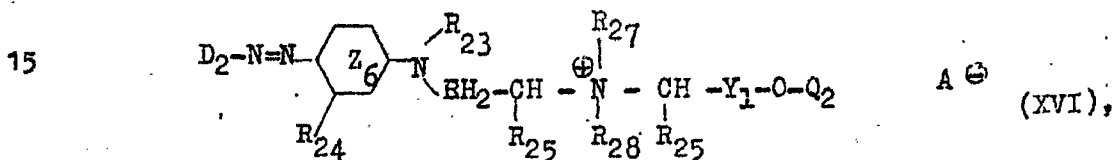
Los colorantes corresponden también a la fórmula



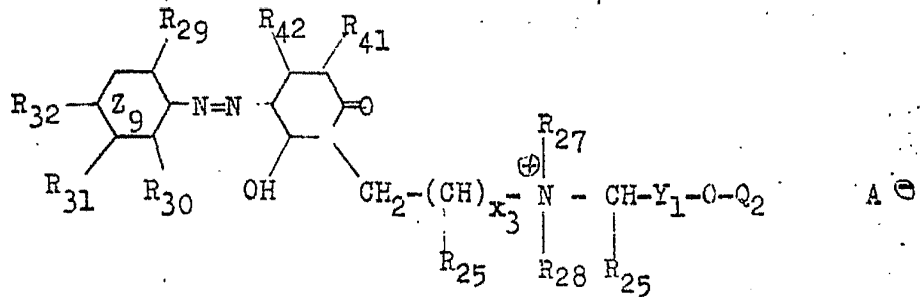
en la que K₃ significa un resto de fórmula



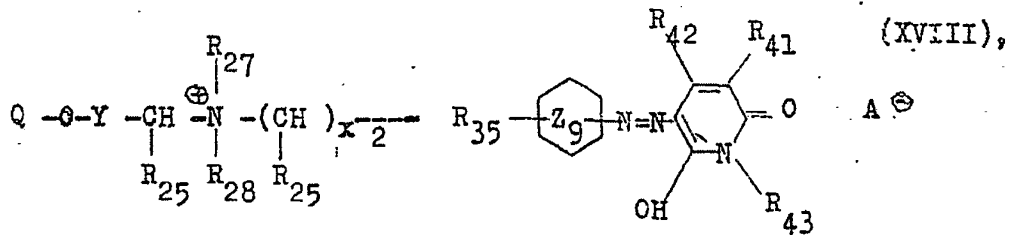
10 R₃₇ se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, tri-fluormetilo y un resto alquilsulfonilo, tanto sustituido como insustituido, R₃₈ se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro, ciano y restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, R₃₉ y R₄₀, en cada caso, se eligen entre hidrógeno y restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular; respectivamente a la de fórmula



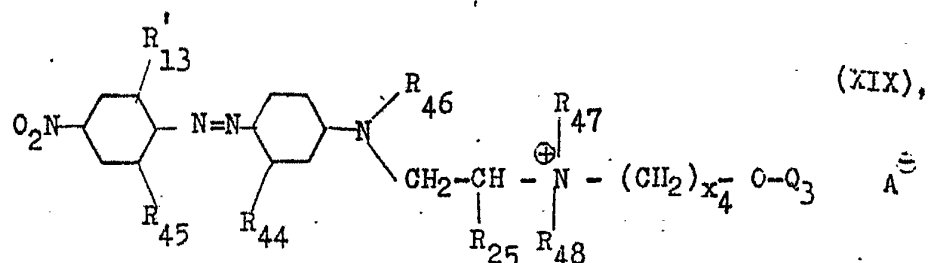
donde D_2 se elige entre los restos de un tiadiazol, isotiazol, benzotiazol, isobenzotiazol, tiazol y tiofeno; los colorantes corresponden también a la fórmula



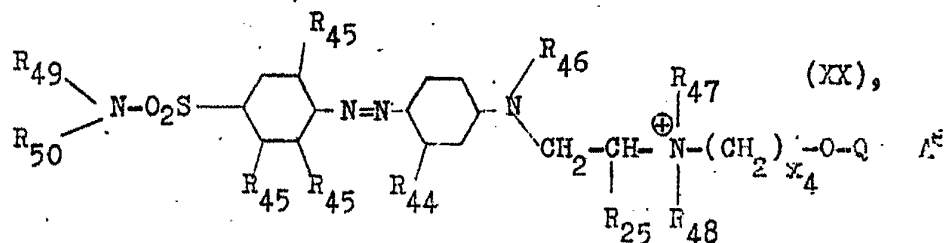
5 donde R_{41} se elige entre hidrógeno, halógeno y $-CN$, R_{42} se elige entre un resto alquilo de bajo peso molecular y un resto fenilo y x_3 significa 1 - 3; respectivamente a la fórmula



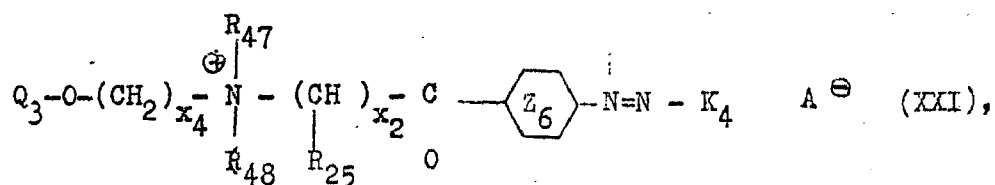
10 donde R_{43} se elige entre hidrógeno, un resto alquilo de bajo peso molecular, un resto 3-alcoxipropilo, un resto fenilamino y aralquilamino; respectivamente a la fórmula



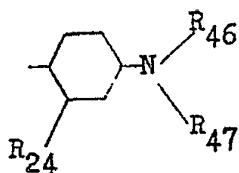
5 en la que x_4 significa 2 - 4, R_{44} se elige entre hidrógeno y un resto alquilo de bajo peso molecular, R_{45} se elige entre hidrógeno y halógeno, R_{46} , R_{47} y R_{48} en cada caso significan un resto alquilo de bajo peso molecular; respectivamente a la fórmula



10 en la que R_{49} y R_{50} , en cada caso, se eligen entre un resto alquilo de bajo peso molecular y un resto fenilo, respectivamente junto con el átomo de nitrógeno enlazado a ellos pueden formar un heterociclo saturado, por ejemplo, un anillo morfolino, piperidino, piperazino y pirrolidino; respectivamente a la fórmula

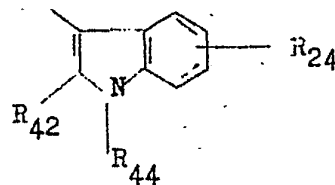


donde K_4 significa uno de los restos de fórmulas

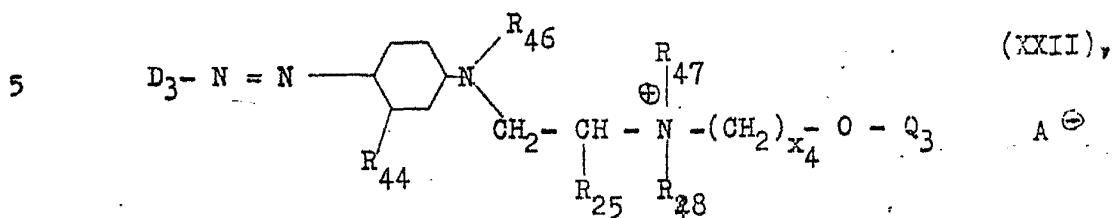


(XXIa)

6

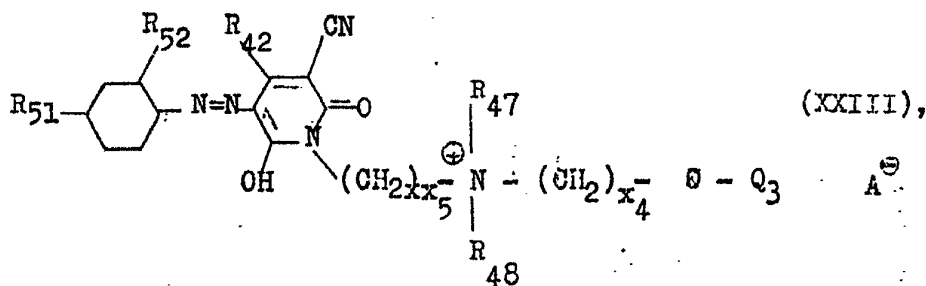


respectivamente a la fórmula

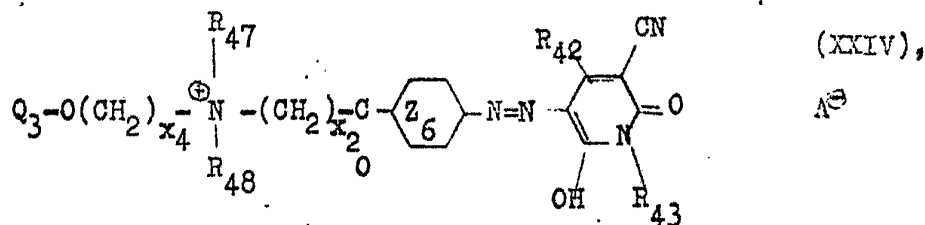


donde D_3 significa el resto de un 3-fenil-1,2,4-tiadiazol-5, 5-fenil-1,3,4-tiadiazol-2, 3-(2'-ciano-fenil)-1,2,4-tiadiazol-5, 5-nitrotiadiazol-2, 3-cloro-4-ciano-isotiazol-5, 4,6-dibromobenzotiazol-2, 5-nitrobenzotiazol-3, 3,5-diciano-4-

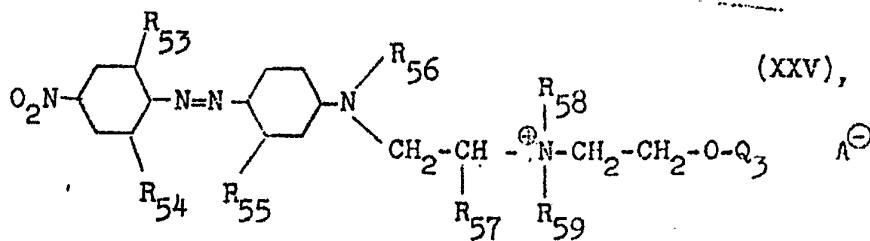
metil-tiofeno-2, 3-carbometoxi-4-metil-5-ciano-tiofeno-2, re-
pectivamente a la fórmula



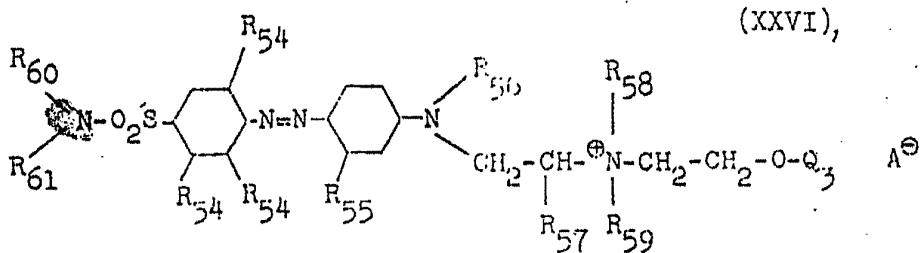
5 donde x_5 significa 2 - 3, R_{51} se elige entre hidrógeno, ha-
lógono, restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, un
resto fenoxi y un resto para-cloro-fenoxi y R_{52} se elige en-
tre hidrógeno, halógono y restos alquilo y alcoxi de bajo
peso molecular; respectivamente a la fórmula



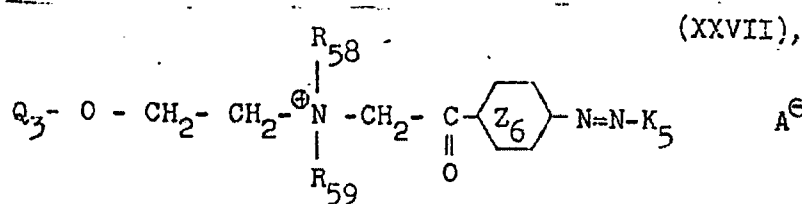
10 respectivamente a la fórmula



donde R₅₃ se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro y ciano, R₅₄, se elige entre hidrógeno o halógeno, R₅₅ se elige entre hidrógeno y metilo, R₅₆ se elige entre metilo, etilo, propilo, butilo y bencilo, R₅₇ se elige entre hidrógeno y metilo, R₅₈ y R₅₉ en cada caso se eligen entre metilo, etilo, propilo y butilo; respectivamente a la fórmula

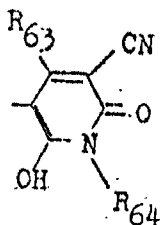


donde R₆₀ y R₆₁, en cada caso, se eligen entre metilo, etilo, propilo y butilo y junto con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo morfolino; respectivamente a la fórmula

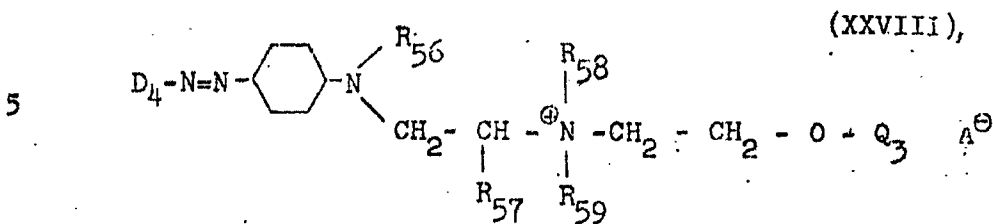


donde K₅ significa uno de los restos de fórmulas

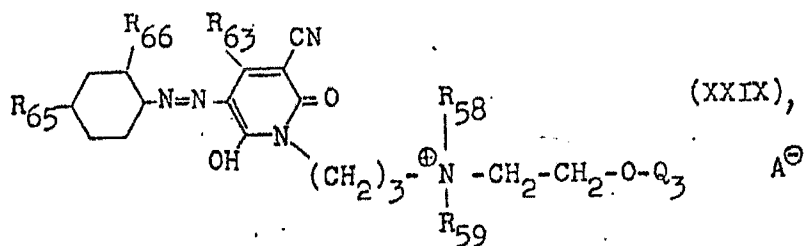




donde R₆₂ se elige entre hidrógeno y metilo, R₆₃ se elige entre metilo y fenilo y R₆₄ se elige entre hidrógeno, metilo, etilo y CH₃-O-(CH₂)₃; respectivamente a la fórmula

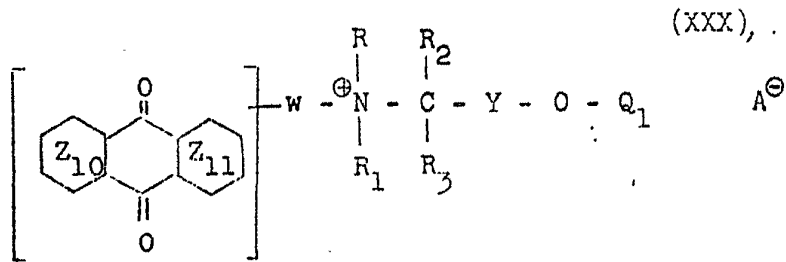


donde D₄ significa el resto tanto de un 3-fenil-1,2,4-tiadiazol-5 como de 2-fenil-1,3,4-tiadiazol-5; respectivamente a la fórmula

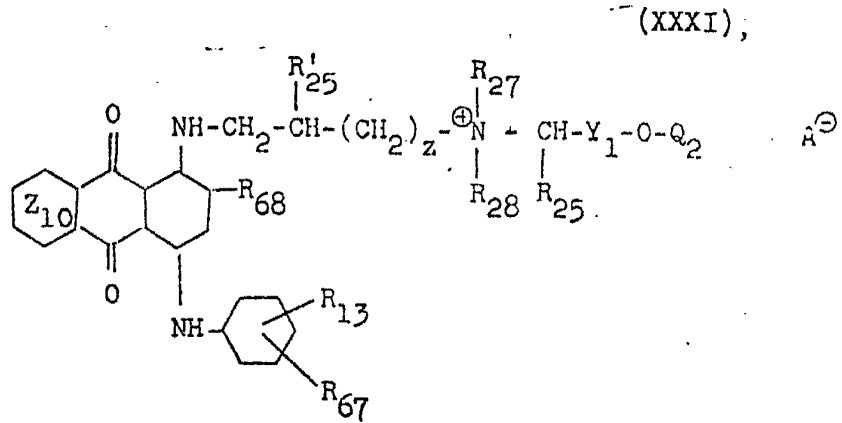


donde R₆₅ se elige entre metoxi, etoxi, fenoxi y para-clorofenoxi, R₆₆ se elige entre hidrógeno y halógeno.

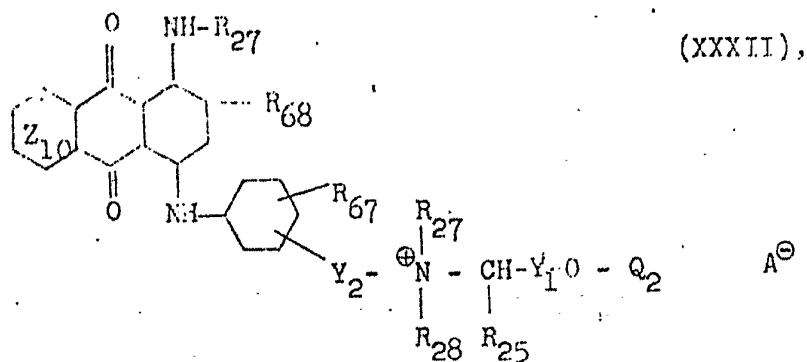
Los colorantes corresponden también a la fórmula



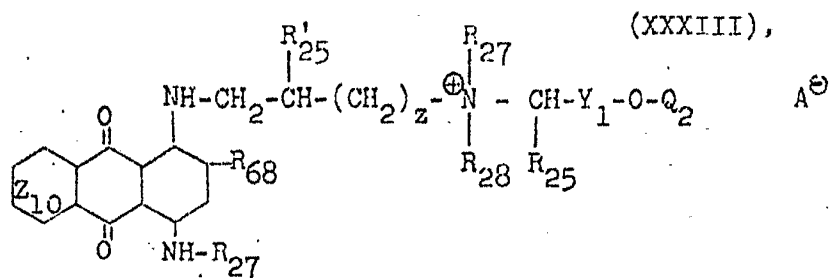
5 donde los anillos aromáticos Z₁₀ y/o Z₁₁ pueden estar ulteriormente sustituidos excepto por grupos que los hagan solubles en agua y grupos catiónicos, respectivamente a la fórmula



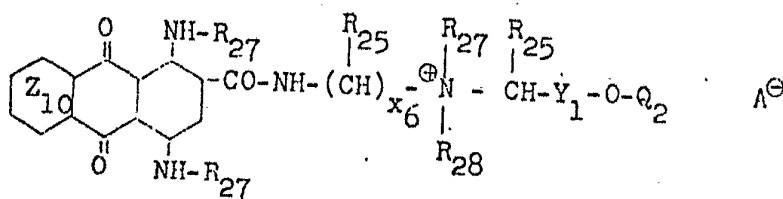
10 donde R₆₇ se elige entre hidrógeno, halógeno, restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular, un resto fenilo y bencilo, R₆₈ se elige entre hidrógeno, halógeno y ciano y R₂₅ se elige entre hidrógeno y -OH y Z significa 1 - 2 o los colorantes de fórmula



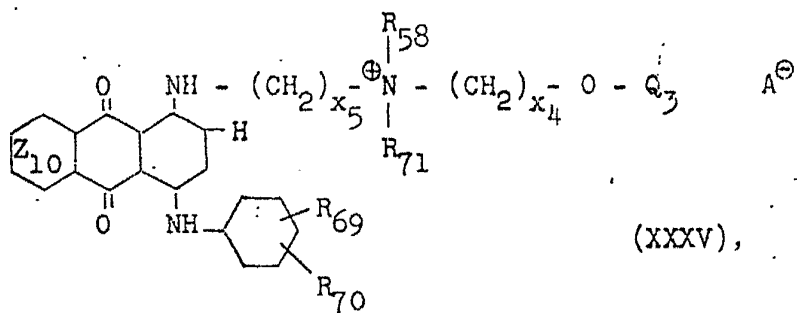
donde Y_2 significa $-(CH)_{\bar{x}_2}$ ó $-O-(CH)_{\bar{x}_2}$, respectivamente a la fórmula



5 respectivamente a la fórmula (XXXIV),

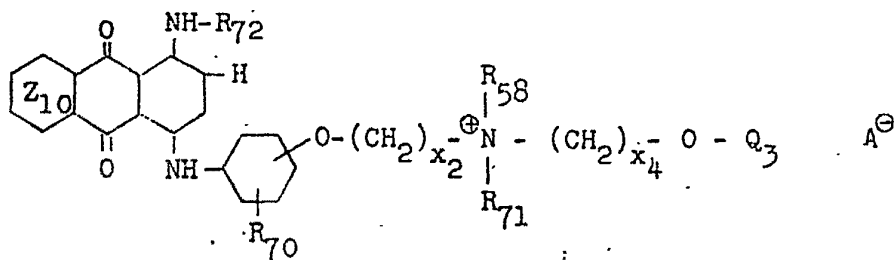


donde x_6 significa 1 - 4; respectivamente a la fórmula



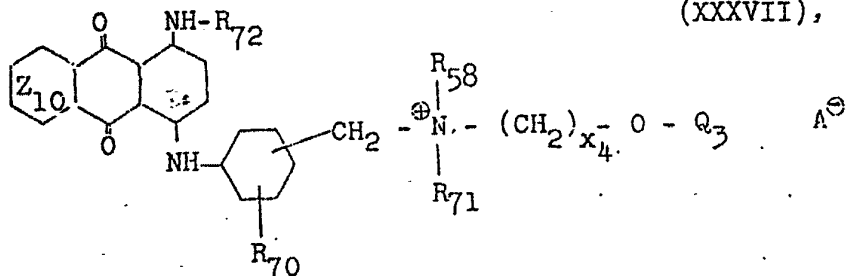
5 donde R_{69} se elige entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, dodecilo, metoxi, etoxi, benciloxi y halógeno, R_{70} se elige entre hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, etoxi y halógeno y R_{71} se elige entre metilo y etilo; respectivamente a la fórmula

(XXXVI),

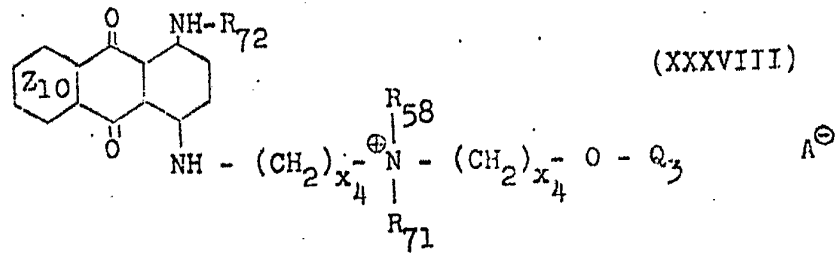


donde R_{72} se elige entre hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo y ciclohexilo; respectivamente a la fórmula

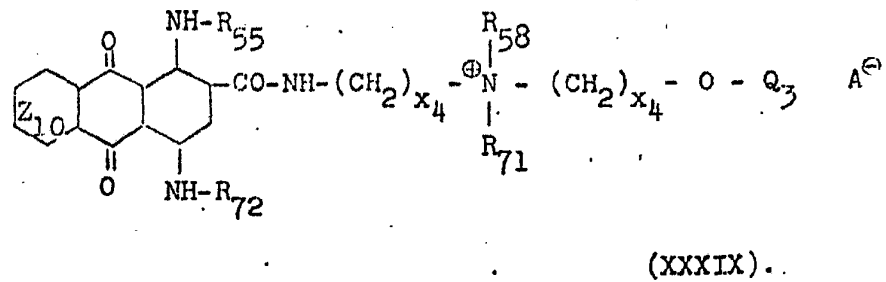
(XXXVII),



respectivamente a la fórmula



respectivamente a la fórmula

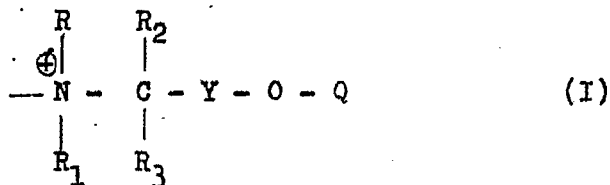


5

Los nuevos colorantes de fórmula (II) que contienen como mínimo un grupo de fórmula (I) se pueden obtener si en un compuesto de fórmula



z sustituyentes Z_1 se sustituyen por z grupos de fórmula



10

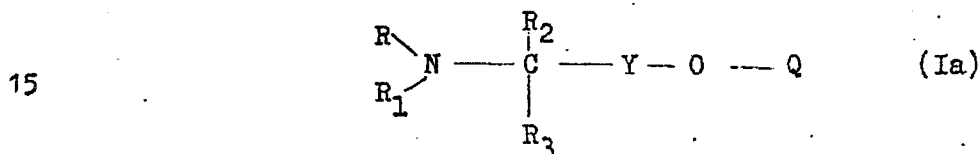
respectivamente se transforman en tales, donde F_1 se elige

entre F y el resto de un compuesto capacitado para la formación de un colorante F y Z₁ significa un sustituyente que se puede sustituir por un grupo de fórmula (I), respectivamente que se puede transformar en éste, y el producto de reacción, cuando F₁ significa el resto de un compuesto capacitado para la formación de un colorante, se transforma en éste correspondiendo por cada grupo catiónico un grupo aniónico.

Los colorantes de fórmula (II) se pueden obtener también si un compuesto de fórmula

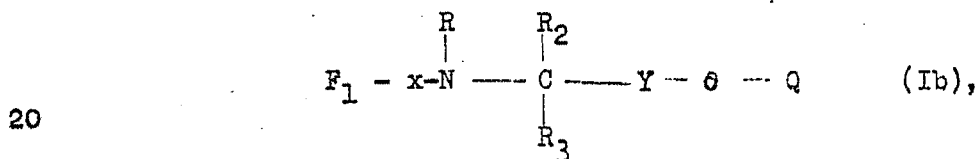


donde A significa un resto transformable en un anión A[⊖], por ejemplo el resto ácido de un éster, se hace reaccionar con z moles de un compuesto de fórmula



y, cuando F₁ significa un resto capacitado para la formación de un colorante, se transforma en éste.

Los colorantes de fórmula (IV) se pueden obtener también si una amina de fórmula



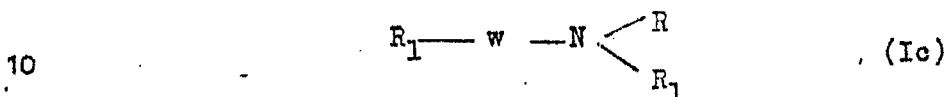
se hace reaccionar con una halogenoamina, respectivamente

se cuaterniza, por ejemplo, con un compuesto de fórmula
la

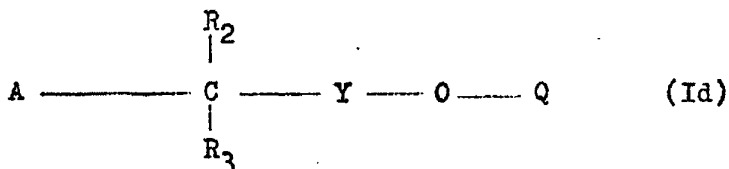


5 y el producto de reacción; cuando F_1 significa un resto capacitado para la formación de un colorante, se transforma en éste, pudiéndose efectuar tanto la cuaternización como la reacción con una halogenoamina y la transformación en un colorante en secuencia arbitraria.

Los colorantes de fórmula (II) se pueden obtener también si un compuesto de fórmula



se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



15 y el producto de reacción, cuando F_1 significa un resto capacitado para la formación de un colorante, se transforma en éste, efectuándose la reacción de la transformación en un colorante en secuencia arbitraria.

Los nuevos colorantes de fórmula (VI) se pueden obtener si el compuesto diazoico de una amina de fórmula

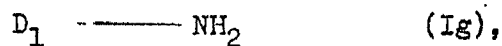


20 se copula con un componente de copulación de fórmula

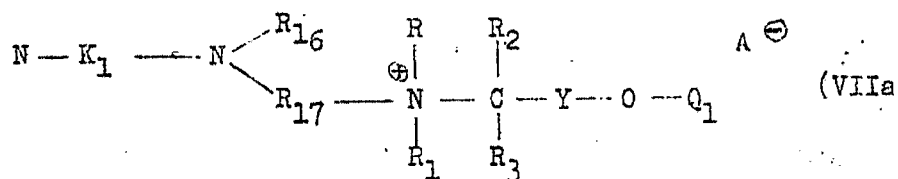


y el grupo de fórmula (I) tanto en el componente diazoico como en el componente de copulación está sustituido, correspondiendo por cada grupo catiónico un grupo aniónico. Los colorantes de fórmula (VII) se pueden obtener si el compuesto diazoico de una amina de fórmula

5

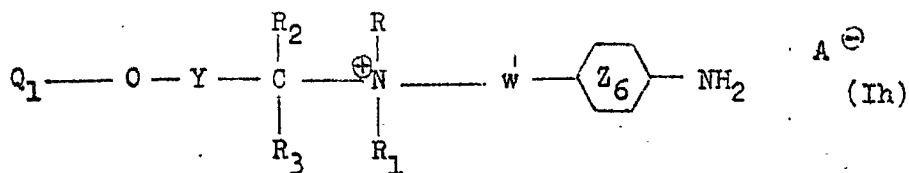


se copula con un componente de copulación de fórmula



10

Los colorantes de fórmula (VIII) se pueden obtener si el compuesto diazoico de una amina de fórmula



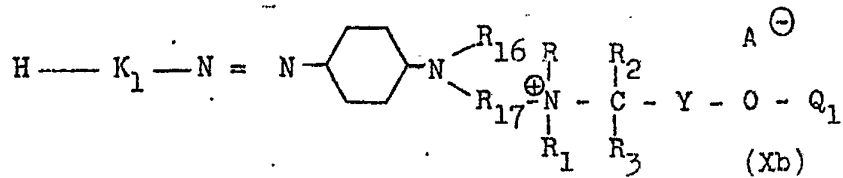
se copula con un componente de copulación de fórmula (If).

Los colorantes de fórmula (X) se pueden obtener si el componente diazoico de una amina de fórmula

15



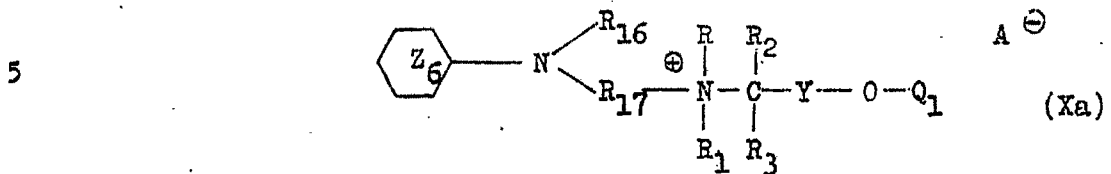
se copula con un componente de copulación de fórmula



y si el compuesto diazoico de una amina de fórmula



se copula con un componente de copulación de fórmula



10 En los compuestos catiónicos se puede intercambiar el anión A^{\ominus} por otros aniones, por ejemplo, con ayuda de un intercambiador de iones, así como por reacción tanto con sales como con ácidos, en caso dado en varias etapas, por ejemplo, tanto a través del hidróxido como a través del bicarbonato.

15 Bajo los aniones A^{\ominus} se han de entender los iones, tanto orgánicos como inorgánicos, tales como, por ejemplo, los iones halogenuro, tales como cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, disulfato, metilsulfato, aminosulfato, perclorato, carbonato, bicarbonato, fosfato, fosforomolibdato, fosforotungstenato, fosforotungstenomolibdato, bencenosulfonato,

naftalinsulfonato, 4-clorobencenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato, lactato, succinato, cloroacetato, tartrato, malato, metanosulfonato ó benzoato o los aniones complejos, tales como el de las sales dobles de cloro-zinc. El índice a está representado principalmente por un número de 1 a 3, pero también puede significar uno de los números 1 a 5 cuando R_g significa un átomo de halógeno.

Los compuestos de fórmula (II) están libres de grupos aniónicos que los hagan solubles en agua, especialmente de grupos ácido sulfónico.

Bajo halógeno se entienden en todos los casos bromo, fluor y yodo, especialmente cloro.

Los restos hidrocarburo son especialmente los restos alquilo, cialoalquilo, fenilo y naftilo, tanto sustituidos como insustituidos.

Los restos alquilo, alquenilo y alquenileno pueden ser tanto de cadena recta como ramificada y pueden contener 1 a 18, respectivamente 1 a 12 y preferentemente 1 a 6 átomos de carbono, los restos alquilo de bajo peso molecular contienen en la mayoría de los casos 1 a 4 átomos de carbono. Los restos alcoxi contienen principalmente de 1 a 3 átomos de carbono en el resto alquilo.

En el caso de que estos restos estén sustituidos contendrán especialmente un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, el grupo ciano o un grupo arilo, alquilo puede en tales casos significar un resto aralquilo, por ejemplo,

un resto bencilo.

Los restos cicloalquilo contiene por ejemplo 5 a 7 átomos de carbono y representan ventajosamente restos ciclohexilo que en la mayoría de los casos pueden estar sustituidos por grupos alquilo o alcoxi o halógeno.

Los restos arilo representan principalmente restos fenilo, en caso dado sustituidos, pero también pueden representar restos naftilo.

Los restos R y R₁, R₄₉ y R₅₀, o bien R₄₆ y R₄₇ en la fórmula (XXIa) junto con los átomos de nitrógeno enlazados a estos restos pueden formar un heterociclo de 5 ó 6 miembros, saturado o parcialmente saturado, esto es, por ejemplo, un anillo pirrolidino, piperidino, morfolino o piperazino.

Los componentes de copulación pertenecen, por ejemplo, a la serie aromática, por ejemplo, a la serie bencénica o nafténica, que llevan un sustituyente que haga posible la copulación, por ejemplo, amino- o hidroxibencenos, amino- o hidroxinaftalenos; pero también componentes de copulación de la serie heterocíclica, tal como de la serie pirazolónica o amino-pirazólica, de la serie carbazólica, de la serie indólica, tal como de la serie fenilindólica, de la serie ácido barbitúrico o componentes de copulación de la serie alifática, siempre que contengan un grupo metileno capaz de copulación, por ejemplo, de la serie alcano, alqueno o alquino con un grupo metileno capaz de copulación, por ejemplo, acilacetoarilamidas, acilacetoalquila-

midas, derivados del ácido malónico o malonitrilo, etc.
Los componentes diazoicos pertenecen a la serie bencénica
o nafténica.

5 Todos los restos de carácter aromático, por ejemplo, los restos aromáticos carbocíclicos, tales como los
anillos Z_1 a Z_{11} o los restos heterocíclicos, por ejemplo,
los restos aromáticos heterocíclicos pueden llevar susti-
tuyentes especialmente sustituyentes que no los hagan solu-
bles en agua, por ejemplo, átomos de halógeno, nitró, amino,
10 ciano, rodano, hidroxilo, alquilo, alcoxi, trifluoralquilo,
tricloraalquilo, fenilo, feniloxi, alquilamino, dialquila-
mino, acilo, aciloxi, acilamino, tal como por ejemplo, el
grupo uretano, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, sulfonamida,
alquilsulfonamida, dialquilsulfonamida, arilsulfonamida, ari-
15 lazo, por ejemplo, fenilazo, difenilazo, naftilazo, etc.

Los miembros de puente pueden ser restos alquile-
no, en caso dado sustituidos, o restos alquileno con, por
ejemplo, 1 a 12 o bién 1 a 6 átomos de carbono, pudiendo
estos restos ser de cadena recta o ramificada o estar en-
20 lazados a miembros de anillo tal como restos de ciclohexi-
leno o fenileno o a heteroátomos o grupos de heteroátomos,
o estar interrumpidos por tales, por ejemplo, por -O-, -S-,
-N-, -SO₂-N-, -N-SO₂-, -N-CO- ó -CO-N.
$$\begin{array}{cccccc} \underset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}, & \text{-SO}_2\text{-}\underset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}, & \text{-}\underset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}\text{-SO}_2\text{-}, & \text{-}\underset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}\text{-CO-} & \text{ó} & \text{-CO-}\underset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}. \end{array}$$

Los miembros de puente bivalentes están enlazados ventajosamente al grupo de fórmula (I). Como miembros de puente sean mencionados $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_p-O-(CH_2)_q-$, donde p y q significan el número 1 a 6, $-CH_2-CH-CH_3$,
5 $-CH-CHOH-CH_2-$, $-CH_2-NH-CO-CH_2-$, $-CH_2-CO-NH-CH_2-$, $-(CH_2)_p-$
 $NH-(CH_2)_q-$, $-NH-CH_2-CHOH-CH_2-$, etc.

Bajo grupos protonizables se entienden aquellos restos nitrogenosos que en medio ácido especialmente en medio ácido mineral pueden formar sales bajo adición de un protón y por lo tanto hacen al colorante soluble en
10 agua.

Heteroanillos, por ejemplo, aquellos de F_{22} u otros componentes diazoicos o de copulación heterocíclicos que contienen como mínimo cinco miembros, son, por ejemplo,
15 tiazol, tiadiazol, triazol, imidazol, indazol, oxazol, piridina, pirimidina, piridazina, pirazina, benzotiazol, oxadiazol, quinoxalina, quinazolina, quinolina, ftalacina, pirazol, indolenina etc., y sus derivados.

La cuaternización se puede efectuar según métodos usuales, por ejemplo, en un disolvente inerte o en caso dado en suspensión acuosa o sin disolvente en un exceso de agente de cuaternización, si es necesario a temperatura más elevada y en caso dado en medio tamponado. Agentes de cuaternización, son, por ejemplo, los alquilhaluros,
20 por ejemplo, cloruro, bromuro o ioduro metílico o etílico,
25

los alquilsulfatos, tales como sulfato dimetílico, cloruro bencílico, acrilamidas/hidrohaluros, por ejemplo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2/\text{HCl}$, cloroacetoamida, epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, epíclorohidrina, etc.

5 Agentes de cuaternización son, por ejemplo, los compuestos de fórmula R_1-A , donde A significa un resto transformable en un anión A^\ominus , por ejemplo, el resto ácido de un éster.

10 La reacción de copulación se puede realizar según métodos en si conocidos, por ejemplo, en medio acuoso y a temperaturas de -10° a $+20^\circ\text{C}$, en caso dado en medio tamponado en medio ácido, neutro o alcalino.

15 Los nuevos compuestos se pueden transformar en preparados de teñido. La elaboración por ejemplo, a preparados de teñido estables, líquidos o sólidos, se puede realizar en forma en si conocida, por ejemplo, por molienda o granulación y entonces también por solución en disolventes adecuados, en caso dado bajo adición de un agente auxiliar, por ejemplo, de un estabilizador.

20 Los nuevos compuestos sirven para teñir y estampar fibras, hilos y textiles preparados de ellos que se componen o contienen homo- o copolímeros del acrilonitrilo o as-dicianetileno.

También se pueden teñir o estampar poliamidas sintéticas o poliésteres sintéticos que se han modificado

por grupos ácido. Los compuestos sirven también para teñir masas de material sintético, cuero y papel. Con especial ventaja se tiñe en medio acubso neutro o ácido a temperaturas de 60°C a la temperatura de ebullición o a
5 temperaturas superiores a 100°C bajo presión.

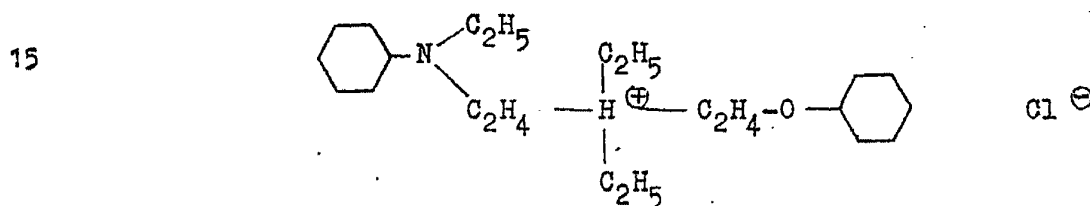
Se obtienen teñidos igualados con buena solidez a la luz y buenas solideces al mojado, por ejemplo, buena solidez al lavado, al sudor, a la sublimación, al plisado, al decapado, al planchado, al vapor, al agua, al agua
10 de mar, a la limpieza en seco, al sobreteñido y a los disolventes; además muestran una compatibilidad con la sal y se disuelven bien, especialmente en agua, poseyendo además los colorantes una buena solidez al hervor, buena estabilidad al pH y, en parte, reservan las fibras extrañas;
15 sin embargo poseen una buena estabilidad a la temperatura de ebullición y en combinación con otros colorantes básicos penetran con rapidez.

Aquellos compuestos que tienen una buena solubilidad en disolventes orgánicos son también adecuados para
20 teñir masas plásticas naturales o masas de material sintético, resina sintética o resinas naturales, disueltas o sin disolver. Algunos de los nuevos compuestos se pueden emplear, por ejemplo, para teñir algodón tanizado o celulosa regenerada. Se ha demostrado que se pueden emplear
25 también ventajosamente mezclas de dos o más de los nuevos compuestos o mezclas con otros colorantes catiónicos.

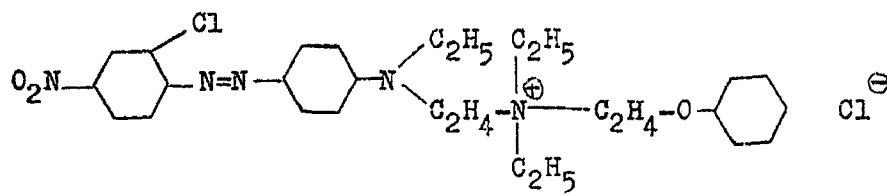
En los ejemplos siguientes las partes significan partes en peso, los porcentos son porcentos en peso, las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

5 17,2 partes de 1-amino-2-cloro-4nitrobenceno se agitan en 30 partes de ácido clorhídrico concentrado hasta que se haya humectado completamente y después se diluye con 200 partes de hielo y 100 partes de agua. La diazotación se efectúa según métodos conocidos por adición de una solución
10 compuesta de 7 partes de nitrito de sodio en 30 partes de agua. La solución diazoica obtenida se filtra y el nitrito sódico en exceso se destruye con ácido aminosulfónico. A continuación se gotea la solución diazoica a 37,8 partes del componente de copulación de fórmula



disuelto en 200 partes de agua. Después de la copulación se ajusta la solución, mediante adición de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico a un pH de 4 a 5 y el colorante precipitado, de fórmula
20

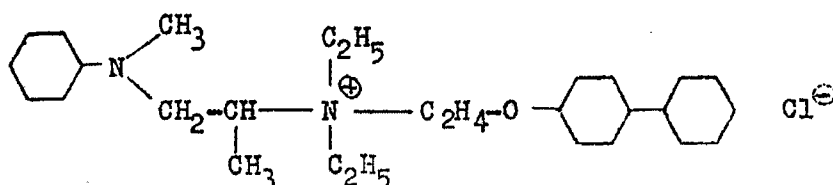


se filtra, se lava con solución de sal común al 2 %, se
seca y se moltura. Se obtienen 49,5 partes de un polvo
marrón rojizo que, desde un baño de teñido ácido, tiñe
las fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades rojas tiran-
do a marrón solidas a la luz y al mojado. Sobre fibras de
5 poliéster ácidamente modificado y fibras de poliamida se
obtienen con el colorante asimismo teñidos rojos tirando
a marrón sólidos.

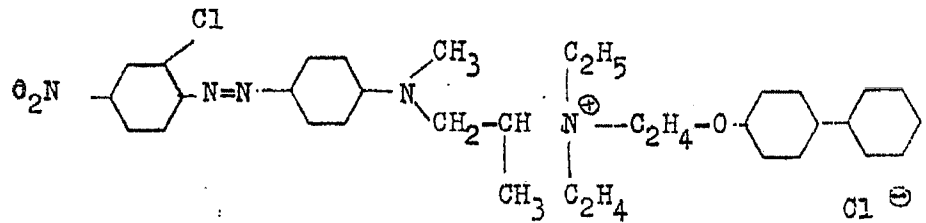
El componente de copulación arriba empleado se ob-
tiene de la manera siguiente: 42,5 partes de N,N-diethyl-N-(2-
10 fenoxi)-etilamina, obtenida por reacción de l-fenoxi-2-clo-
roetano con dietilamina se calientan bajo atmósfera de ni-
trógeno junto con 36,8 partes de N-etil-N-2'-cloroanilina
en 90 partes de agua y 10 partes de alcohol etílico a 80-90°.
15 La solución de reacción se agita entre este margen de tem-
peratura durante 3 horas y el pH se mantiene entre 8 y 9
mediante adición de hidróxido sódico. Se diluye con 50 par-
tes de agua, se enfría a 40-50°, se extrae dos veces, cada
una con 100 partes de tolueno y la fase toluenica se separa.
20 Se obtiene el componente de copulación en forma de una so-
lución acuosa al 40 % que se puede emplear directamente
para la obtención del colorante.

Ejemplo 2

25 Empleando en lugar del componente de copulación
en el ejemplo 1, 45,4 partes del compuesto de fórmula



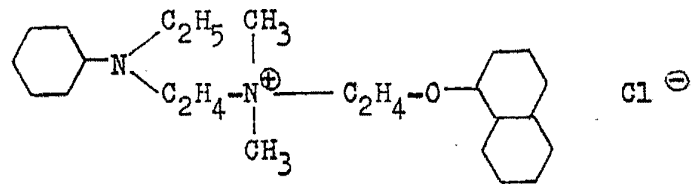
se obtiene según el mismo procedimiento un colorante de fórmula



5 que tiñe asimismo las fibras de poliacrilonitrilo o bien las fibras de poliéster ácidamente modificado y de poliamida en sólidas tonalidades rojas tirando a marrón.

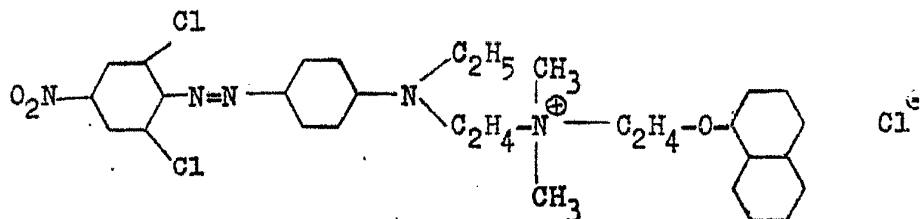
Ejemplo 3

21 partes de 1-amino-2,6-dicloro-4-nitrobenzoceno se disuelven en 40 partes de ácido sulfúrico concentrado a 20 a 30° y se diazota mediante adición de 32 partes de una solución al 40 % de sulfuro nitrosílico en ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se introduce y agita en 100 partes de agua y 200 partes de hielo y para completar la diazotación se sigue agitando durante 2 horas. Después de destruir el ácido nitrosilsulfúrico en exceso con ácido aminosulfónico se gotea la solución diazoica fría a una solución acuosa compuesta de 39,9 partes del componente de copulación de fórmula



20 y 400 partes de agua y el pH de la solución se ajusta a 3 me-

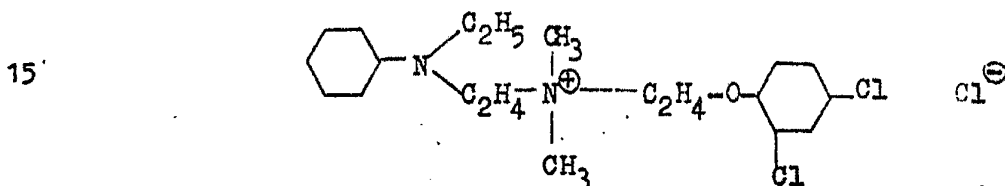
diante adición de lejía sódica. Después de agregar 40 partes de cloruro sódico se obtiene el colorante de fórmula



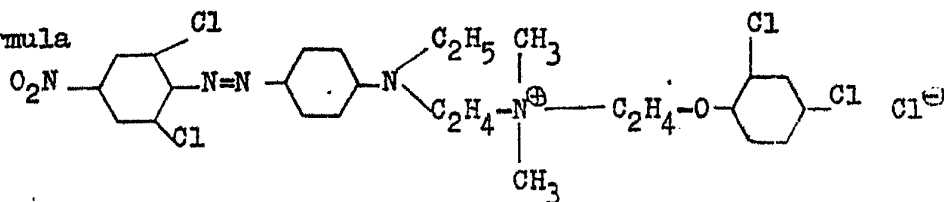
5 éste se separa por succión, se lava ulteriormente con solución de sal común al 2 %, se seca y se moltura. Se obtienen 51,9 partes de un polvo marrón amarillento que desde un baño de teñido ácido tiñe las fibras de poliacrilonitrilo en sólidas tonalidades marrón amarillento sólidas a la luz y al mojado. Sobre fibras de poliéster ácidamente modificado y 10 de poliamida se obtienen asimismo sólidos teñidos marrón amarillento.

Ejemplo 4

Empleando en lugar del componente de copulación en el ejemplo 3, 41,8 partes del compuesto de fórmula



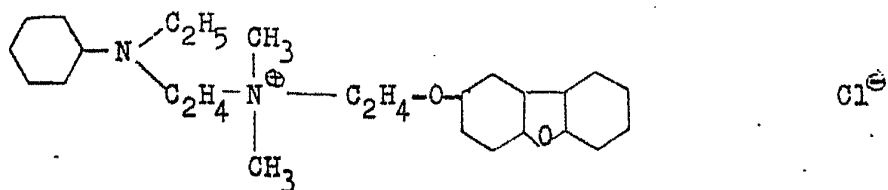
se obtiene, según el mismo procedimiento, un colorante de fórmula



que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo o bien de poliéster ácidamente modificado y de poliamida en sólidas tonalidades marronamarillento.

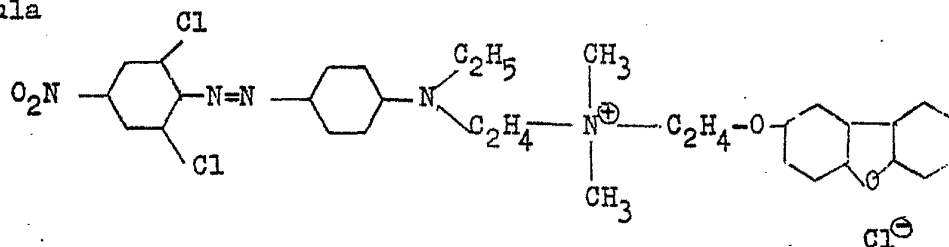
Ejemplo 5

5 Empleado en lugar del componente de copulación en el ejemplo 4, 43,9 partes del compuesto de fórmula



se obtiene, según el mismo procedimiento, un colorante de fórmula

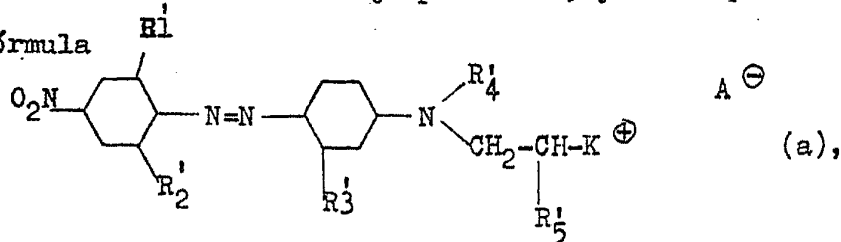
10



que tiñe asimismo las fibras de poliacrilonitrilo o bien de poliéster ácidamente modificado y de poliamida en tonalidades sólidas marrón amarillento.

15

En la tabla I se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden obtener según las indicaciones en los ejemplos 1 a 5 y corresponden a la fórmula



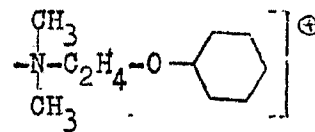
donde R_1 a R_5 tienen los significados indicados en las columnas. En una ulterior columna I se indica la tonalidad del teñido sobre poliacrilonitrilo. Como anión A^{\ominus} entran en consideración los mencionados en la descripción.

5 El símbolo K^{\oplus} puede representar cualquiera de los restos K_1^{\oplus} a K_{46}^{\oplus} mencionados en la tabla A. Estas agrupaciones se pueden intercambiarse, sin más, en cada uno de los colorantes por otra de las agrupaciones K_1^{\oplus} a K_{46}^{\oplus} indicadas.

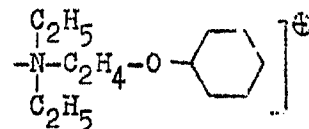
10 Tabla A

K^{\oplus} en las fórmulas (a) a (h) puede estar por los símbolos K_1^{\oplus} a K_{46}^{\oplus} , significando K_1^{\oplus} a H_{46}^{\oplus} las siguientes agrupaciones:

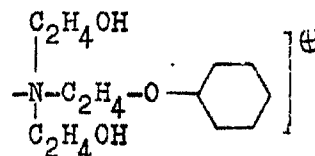
K_1 significa el resto



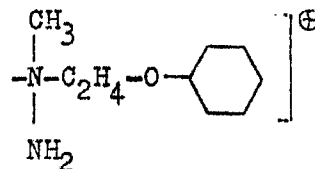
15 K_2 "



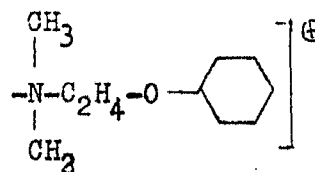
K_3 "



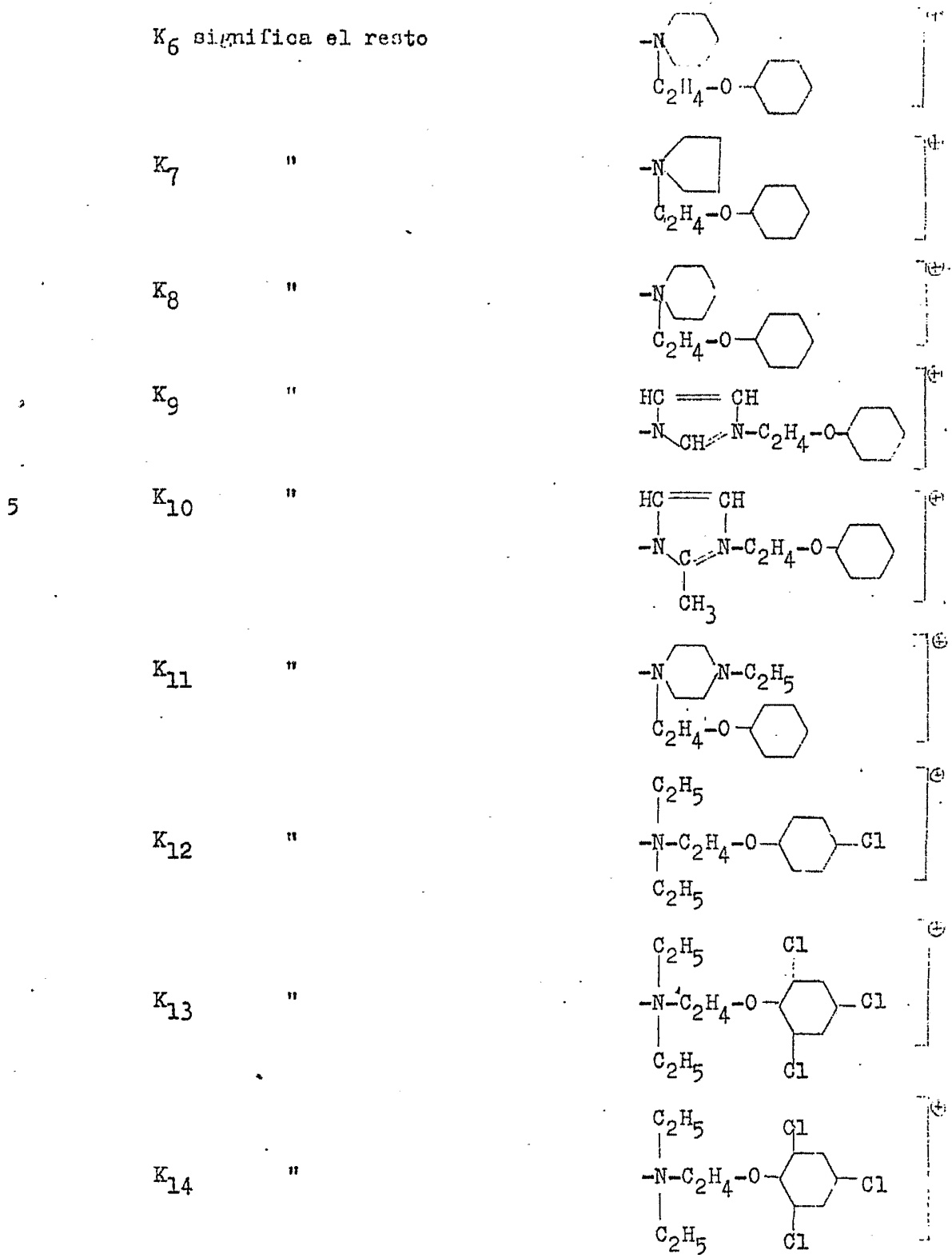
K_4 "



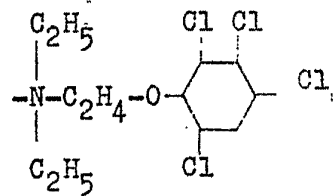
K_5 "



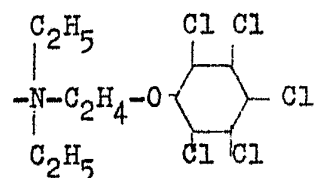
K₆ significa el resto



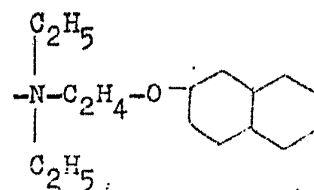
K₁₅ significa el resto



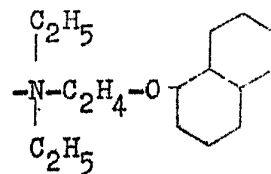
K₁₆ "



K₁₇ "

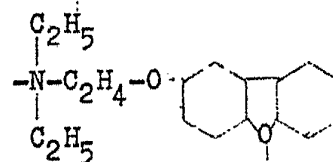


K₁₈ "

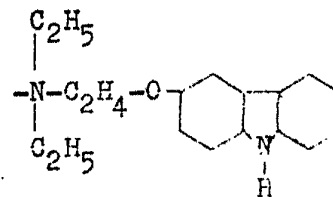


5

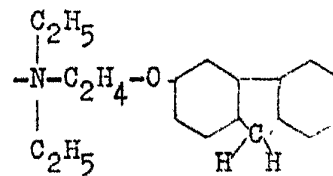
K₁₉ "



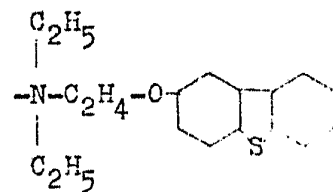
K₂₀ "



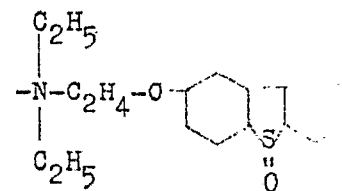
K₂₁ "



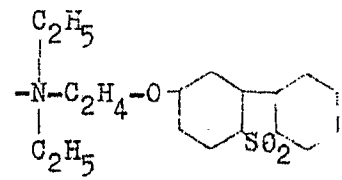
K₂₂ "



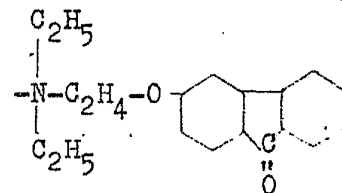
K₂₃ significa el resto



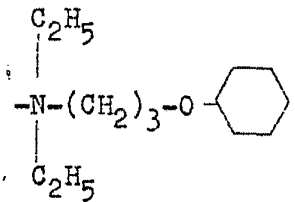
K₂₄ "



K₂₅ "

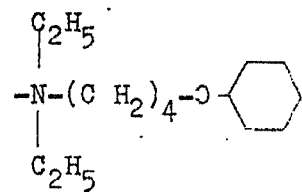


K₂₆ 2

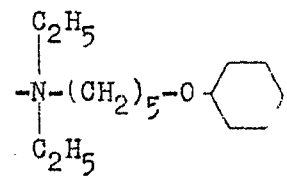


5

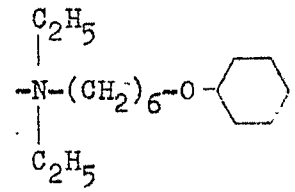
K₂₇ "



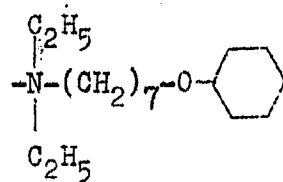
K₂₈ "



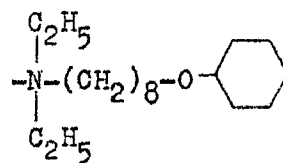
K₂₉ "



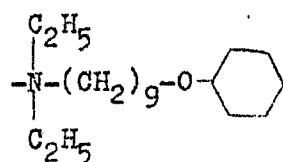
K₃₀ significa el resto



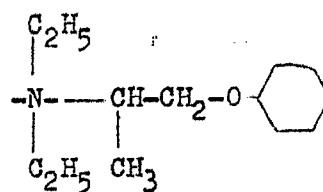
K₃₁ "



K₃₂ "

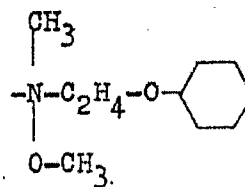


K₃₃ "

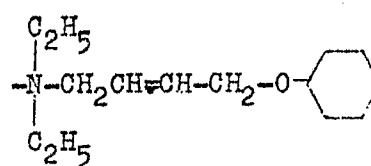


5

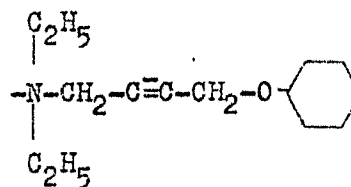
K₃₄ "



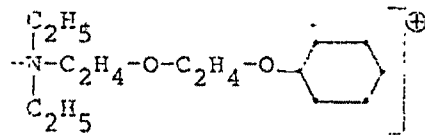
K₃₅ "



K₃₆ "

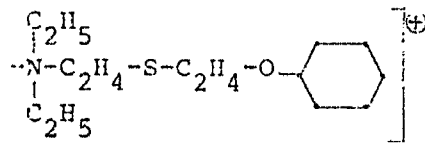


K₃₇ significa el resto



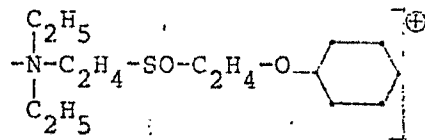
K₃₈

"



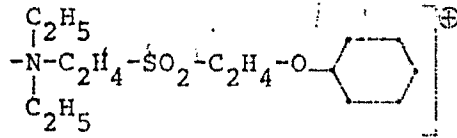
K₃₉

"



K₄₀

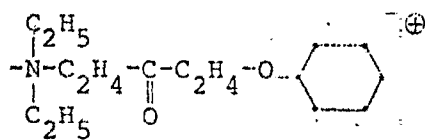
"



5

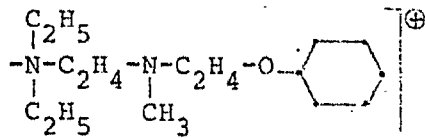
K₄₁

"



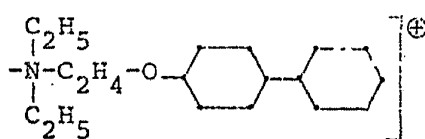
K₄₂

"



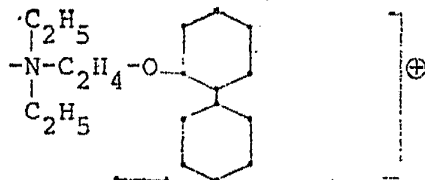
K₄₃

"



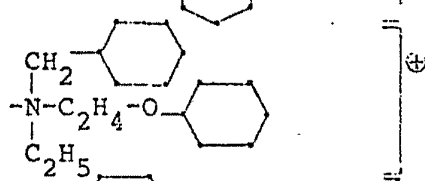
K₄₄

"



K₄₅

"



10

K₄₆

"

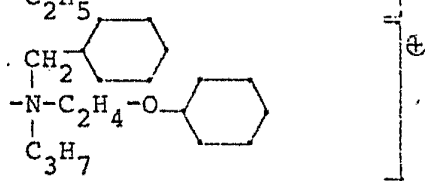


Tabla I

Ejemp.	R ₁ '	R ₂ '	R ₃ '	R ₅ '	R ₄ '	K [⊕]	I	
	6	-Cl	H	H	H	-C ₂ H ₅	K ₁	rojo tirando marrón
	7	"	H	H	H	"	K ₃	"
5	8	"	H	H	H	"	K ₄	"
	9	"	H	H	H	"	K ₅	"
	10	"	H	H	H	"	K ₆	"
	11	"	H	H	H	"	K ₇	"
	12	"	H	H	H	"	K ₈	"
10	13	"	H	H	H	"	K ₉	"
	14	"	H	H	H	"	K ₁₀	"
	15	"	H	H	H	"	K ₁₁	"
	16	"	H	H	H	"	K ₁₂	"
	17	"	H	H	H	"	K ₁₃	"
15	18	"	H	H	H	"	K ₁₄	"
	19	"	H	H	H	"	K ₁₅	"
	20	"	H	H	H	"	K ₁₆	"
	21	"	H	H	H	"	K ₁₇	"
	22	"	H	H	H	"	K ₁₈	"
20	23	"	H	H	H	"	K ₁₉	"
	24	"	H	H	H	"	K ₂₀	"
	25	"	H	H	H	"	K ₂₁	"
	26	"	H	H	H	"	K ₂₂	"

Tabla I (continuación)

Ejemp.	R ₁ '	R ₂ '	R ₃ '	R ₅ '	R ₄ '	K [⊕]	I		
5	27	-Cl	H	H	H	-C ₂ H ₅	K ₂₃	rojo tiran	
	28	"	H	H	H	"	K ₂₄	do a marro	
	29	"	H	H	H	"	K ₂₅	"	
	30	"	H	H	H	"	K ₂₆	"	
	31	"	H	H	H	"	K ₂₇	"	
	32	"	H	H	H	"	K ₂₈	"	
	33	"	H	H	H	"	K ₂₉	"	
	10	34	"	H	H	H	"	K ₃₀	"
		35	"	H	H	H	"	K ₃₁	"
		36	"	H	H	H	"	K ₃₂	"
37		"	H	H	H	"	K ₃₃	"	
38		"	H	H	H	"	K ₃₄	"	
15		39	"	H	H	H	"	K ₃₅	"
		40	"	M	H	H	"	K ₃₆	"
		41	"	H	H	H	"	K ₃₇	"
		42	"	H	H	H	"	K ₃₈	"
		43	"	H	H	H	"	K ₃₉	"
	20	44	"	H	H	H	"	K ₄₀	"
		45	"	H	H	H	"	K ₄₁	"
		46	"	H	H	H	"	K ₄₂	"
		47	"	H	H	H	"	K ₄₃	"
		48	"	H	H	H	"	K ₄₄	"
25		49	"	H	H	-CH ₃	-CH ₃	K ₁	"
		50	"	H	H	"	"	K ₂	"
		51	"	H	H	"	"	K ₁₃	"

Tabla I (continuación)

Ejemp.	R ₁ '	R ₂ '	R ₃ '	R ₅ '	R ₄ '	K [⊕]	I
52	-Cl	H	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	K ₁₇	rojo tirando a marrón
53	"	H	-OCH ₃	"	"	K ₁₈	"
54	"	H	-Cl	"	"	K ₄₄	naranja tirado a amarill
55	"	-Cl	H	H	-C ₂ H ₅	K ₁	marrón tirado a amarill
56	"	"	H	H	"	K ₂	"
57	"	"	H	H	"	K ₁₃	"
58	"	"	H	H	"	K ₁₇	"
59	"	"	H	H	"	K ₁₈	"
60	"	"	H	H	"	K ₁₉	"
61	"	"	H	H	"	K ₃₅	"
62	"	"	H	H	"	K ₄₃	"
63	"	"	H	H	"	K ₄₄	"
64	"	"	H	H	"	K ₁₂	"
65	"	"	H	H	"	K ₁₄	"
66	"	"	H	H	"	K ₁₅	"
67	"	"	H	H	"	K ₁₆	"
68	"	"	H	H	"	K ₃₆	"
69	"	"	H	H	"	K ₃₇	"
70	"	"	-CH ₃	H	"	K ₁	"
71	"	"	"	H	"	K ₂	"
72	-CN	H	H	H	"	K ₁	rubi
73	"	H	H	H	"	K ₂	"
74	"	H	H	H	"	K ₁₃	"

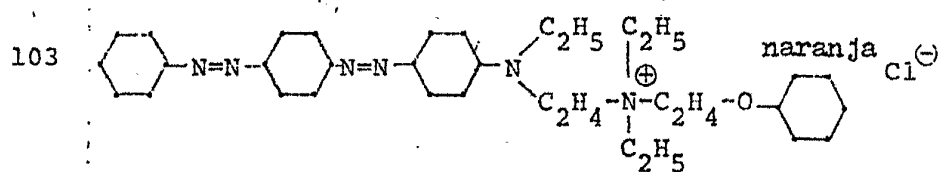
Tabla I (continuación)

Ejemp.	R ₁ '	R ₂ '	R ₃ '	R ₅ '	R ₄ '	K [⊕]	I	
5	75	-CN	H	H	H	-C ₂ H ₅	K ₁₇	rubi
	76	"	H	H	H	"	K ₁₈	"
	77	"	H	H	H	"	K ₁₉	"
	78	"	H	H	H	"	K ₃₅	"
	79	"	H	H	H	"	K ₄₃	"
	80	"	H	H	H	"	K ₄₄	"
	81	"	H	H	-CH ₃	-CH ₃	K ₂	"
10	82	-NO ₂	-Br	-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	K ₁	violeta
	83	"	"	"	H	"	K ₂	"
	84	"	"	"	H	"	K ₁₃	"
	85	"	"	"	H	"	K ₁₇	"
	86	"	"	"	H	"	K ₁₈	"
15	87	"	"	"	H	"	K ₁₉	"
	88	"	"	"	H	"	K ₃₅	"
	89	"	"	"	H	"	K ₄₃	"
	90	"	"	"	H	"	K ₄₄	"
	91	"	"	"	-CH ₃	"	K ₂	"
20	92	"	"	H	H	"	K ₂	violeta tirar a rojo
	93	"	-Cl	-CH ₃	H	"	K ₂	violeta
	94	-CF ₃	H	H	H	-C ₂ H ₅	K ₂	rubi
	95	-SC ₂ CH ₃	H	H	H	"	K ₂	"
	96	-CH ₃	H	H	H	"	K ₂	rojo tirando a marrón
25	97	-OCH ₃	H	H	H	"	K ₂	"

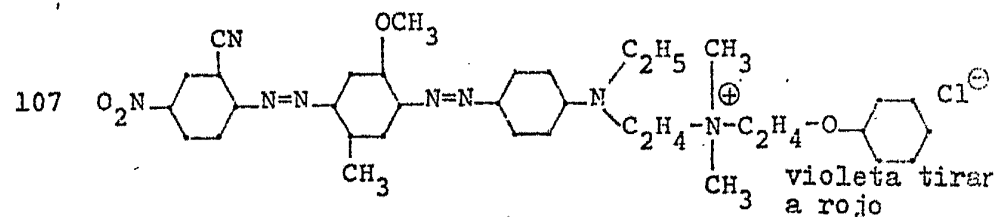
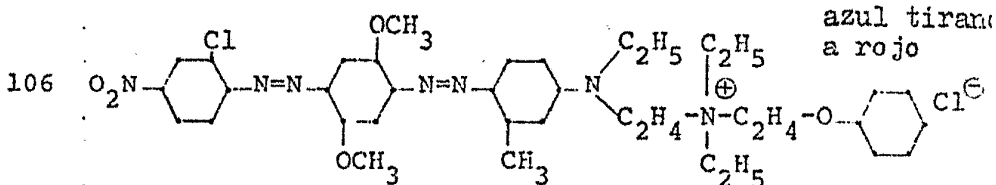
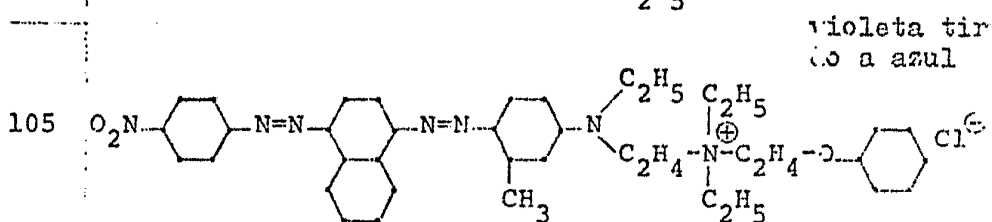
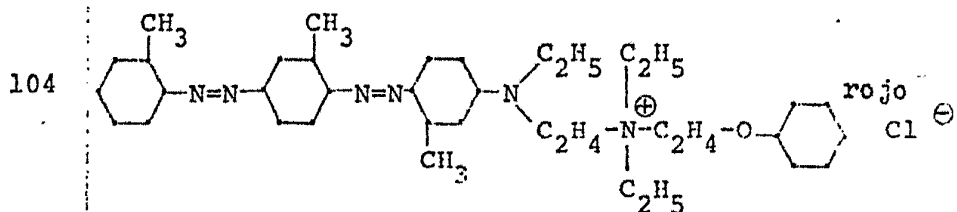
Tabla I (continuación)

Ejemp.	R ₁ '	R ₂ '	R ₃ '	R ₅ '	R ₄ '	K [⊕]	I
98	-CN	-CN	-CH ₃	H	-C ₂ H ₅	K ₂	violeta tirando a azul
99	-NO ₂	-NO ₂	"	H	"	K ₂	"
100	-Cl	H	H	H	-C ₄ H ₉	K ₂	rojo tirando a marrón
101	"	H	H	H	-C ₂ H ₄ CN	K ₂	naranja
102	"	H	H	H	-C ₂ H ₄ -COO C ₂ H ₅	K ₂	"

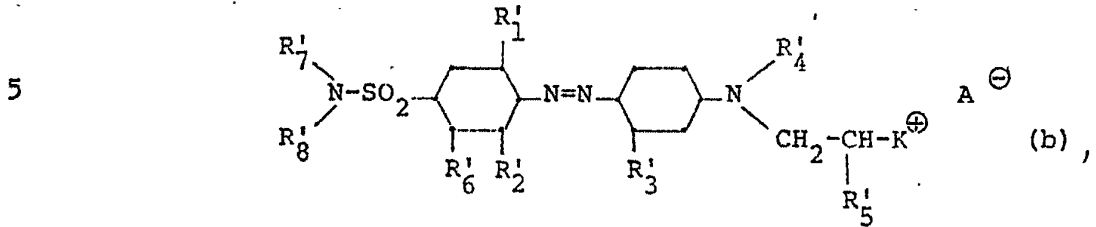
5



10



En la tabla II se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden obtener según las indicaciones en los ejemplos 3 a 5 y corresponden a la fórmula



donde R_1^1 a R_3^1 y K^{\oplus} tienen los significados indicados en las columnas. En una ulterior columna I se indica la tonalidad del tefido sobre poliacrilonitrilo. Como anión A^{\ominus} entran en consideración los mencionados en la descripción.

10 Tabla II

Ejem.	R_1^1	R_2^1	R_3^1	R_5^1	R_6^1	R_7^1	R_8^1	R_4^1	K^{\oplus}	I
108	-Cl	-Cl	H	H	H	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	K ₁	amarillo or
109	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₂	"
110	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₁₂	"
111	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₁₃	"
112	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₁₄	"
113	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₁₅	"
114	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₁₆	"
115	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₁₇	"
116	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₁₈	"

15

20

Tabla II (continuación)

Ejem.	R ₁ '	R ₂ '	R ₃ '	R ₅ '	R ₆ '	R ₇ '	R ₈ '	R ₄ '	K [⊕]	I
117	-Cl	-Cl	H	H	H	-CH ₃	-CH ₃	+C ₂ H ₅	K ₁₉	amarillo oro
118	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₃₅	"
5 119	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₃₆	"
120	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₃₇	"
121	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₄₃	"
122	"	"	H	H	H	"	"	"	K ₄₄	"
123	"	"	-CH ₃	H	H	"	"	"	K ₂	amarillo rando a r
10 124	"	"	H	-CH ₃	H	"	"	-CH ₃	K ₂	"
125	"	"	H	H	H	-(CH ₂) ₅	-	-C ₂ H ₅	K ₂	amarillo oro
126	"	"	H	H	H	-C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -	"	"	K ₂	"
127	"	"	H	H	H	-C ₄ H ₉	-C ₄ H ₉	"	K ₂	"
128	"	H	H	H	-Cl	-CH ₃	-CH ₃	"	K ₁	naranja
15 129	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₂	"
130	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₁₂	"
131	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₁₃	"
132	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₁₄	"
133	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₁₅	"
20 134	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₁₆	"
135	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₁₇	"
136	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₁₈	"
137	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₁₉	"
138	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₂₀	"

Tabla II (continuación)

Ejemp.	R ₁ '	R ₂ '	R ₃ '	R ₅ '	R ₆ '	R ₇ '	R ₈ '	R ₄ '	K [⊕]	I
139	-Cl	H	H	H	-Cl	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	K ₃₅	naranj
140	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₃₆	"
141	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₃₇	"
142	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₄₃	"
143	"	H	H	H	"	"	"	"	K ₄₄	"
144	"	H	H	-CH ₃	"	"	"	-CH ₃	K ₂	"
145	"	H	H	H	"	-C ₂ H ₄	-O-C ₂ H ₄	-C ₂ H ₅	K ₂	"
146	"	H	H	H	"	-(CH ₂) ₅	-	"	K ₂	"

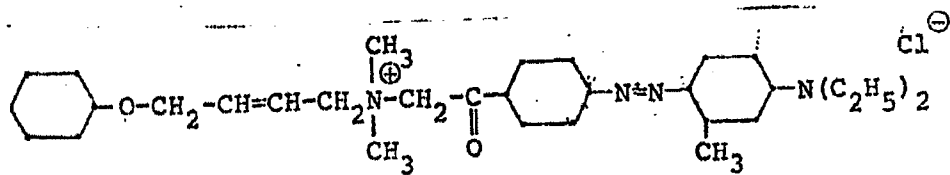
Ejemplo 147

17,8 partes de 4-amino- ω -dimetilamino-acetofenona (obtenida por reacción de 4-acetamino- ω -cloroacetofenona con dimetilamina y ulterior saponización del grupo acetoamino) se diazotan a 0° en la forma usual. Mediante adición de carbonato sódico se mantiene el pH en 8,0 y en el transcurso de una hora se gotea una solución de 16,3 partes de N,N-dietil-m-toluidina, disuelta en 150 partes de agua y 50 partes de ácido acético glacial. Después de la copulación se separa por filtración el colorante precipitado como sal con cloruro sódico, se lava con salmuera diluida, se seca y se moltura. 17 partes del polvo de colorante así obtenido se disuelven en 75 partes de isopropanol y 75 partes de etil-metilcetona y en el transcurso de una hora se mezcla con 20,3 partes de 1-fenoxi-4-

clorobuteno-2,3. Después de otras 2 horas a temperatura de ebullición se enfría a temperatura ambiente, se colorante se separa por filtración después de agregar éter o dioxano y se lava con acetona.

5

El colorante de fórmula

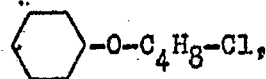


tifie las fibras de poliacrilonitrilo así como de poliéster ácidamente modificado y de poliamida en sólidas tonalidades rojas.

Ejemplo 148

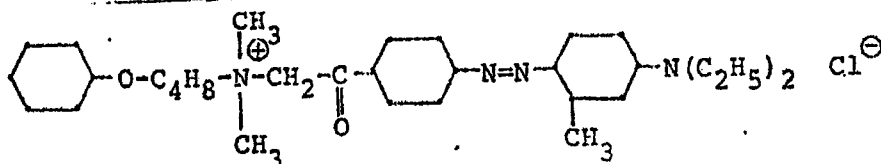
10

Empleando en lugar del 1-fenoxi-4-clorobuteno-2,3 según el ejemplo 147, 18,6 partes del compuesto



obtenido por monocondensación de fenolato sódico con 1,4-diclorobutano en presencia de ioduro sódico se obtiene un colorante de fórmula

15

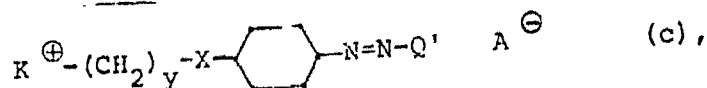


que tifie asimismo las fibras de poliacrilonitrilo y de poliéster ácidamente modificado y de poliamida en sólidas tonalidades rojas.

20

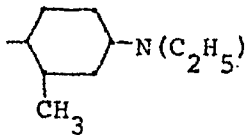
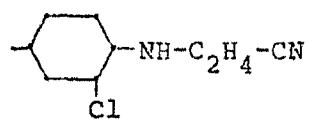
En la tabla III a continuación se indica la consti-


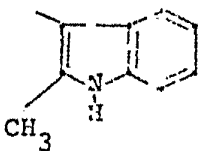
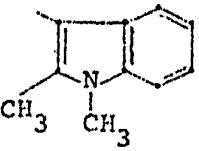
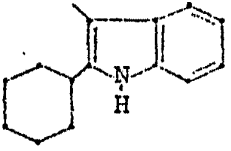
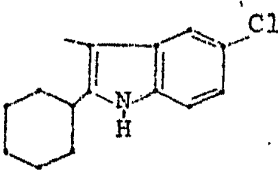
tución estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden obtener según las indicaciones en los ejemplos 147 y 148 y corresponden a la fórmula



5 donde K^{\oplus} , Q' , X e y tienen el significado indicado en la columna. En una ulterior columna I se indica la tonalidad del tefido sobre poliacrilonitrilo. Como anión A^{\ominus} entran en consideración los mencionados en la descripción.

Tabla III

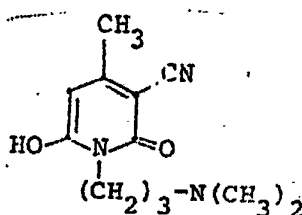
Ejem.	x	y	K^{\oplus}	Q'	I
149	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	1	K_1		rojo
150	"	1	K_2	"	"
151	"	1	K_{13}	"	"
152	"	1	K_{17}	"	"
153	"	1	K_{18}	"	"
154	"	1	K_{19}	"	"
155	"	1	K_{35}	"	"
156	"	1	K_{43}	"	"
157	"	1	K_{44}	"	"
158	$-SO_2-$	1	K_2	"	"
159	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	2	K_2	"	naranja
160	"	1	K_1		amarillo tirand a rojo
161	"	1	K_2	"	"

Ejemp.	X	Y	K [⊕]	Q'	I
162		1	K ₁		amarillo tirando
163	"	1	K ₂	"	"
164	"	1	K ₁₃	"	"
5	165	"	1	K ₁₇	"
166	"	1	K ₁₈	"	"
167	"	1	K ₁₉	"	"
168	"	1	K ₃₅	"	"
169	"	1	K ₄₃	"	"
10	170	"	1	K ₄₄	"
171	"	1	K ₁		"
172	"	1	K ₂	"	"
172a	"	1	K ₂		"
173	"	1	K ₂		"
15	174	"	1	K ₁	amarillo
175	"	1	K ₂	"	"

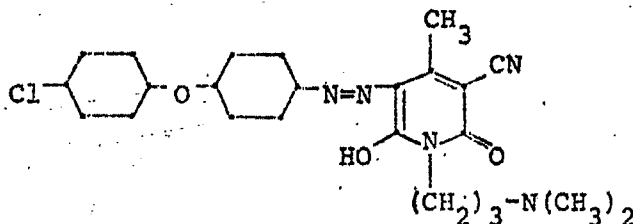
Ejemp.	X	Y	K [⊕]	Q'	I
176		1	K ₁₃		amarillo
177	"	1	K ₁₇	"	"
178	"	1	K ₁₈	"	"
179	"	1	K ₁₉	"	"
180	"	1	K ₃₅	"	"
181	"	1	K ₄₃	"	"
182	"	1	K ₄₄	"	"
183	"	1	K ₁₂	"	"
184	"	1	K ₁		"
185	"	1	K ₂	"	"
186	"	1	K ₁		"
187	"	1	K ₂	"	"
188	"	1	K ₂		"
189	"	1	K ₂		"

Ejemplo 190

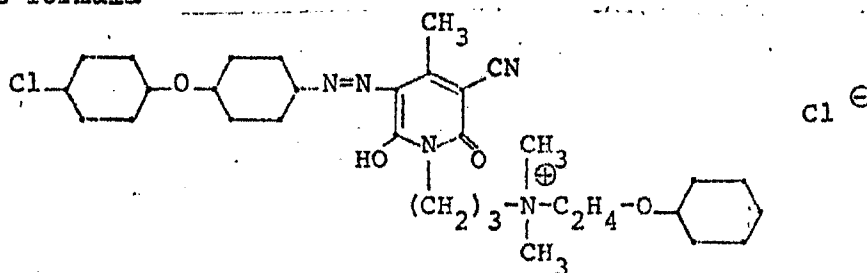
25,6 partes de 4-amino-4'-clorodifeniléter-clorohidra
to se disuelven en 300 partes de agua y después de agregar 18
partes de ácido clorhídrico al 30 % se diazota con 6,9 partes
de nitrito sódico en la forma usual. Esta solución diazoica
se agrega a continuación a 24,7 partes del componente de copu-
lación de fórmula



disuelto en 200 partes de ácido clorhídrico al 2%. Terminada la
copulación se precipita como sal el colorante de fórmula



a 60°C con cloruro de sodio, se separa por filtración y se se-
ca. 15 partes del colorante así obtenido se agitan en 75 partes
de alcohol isopropílico y 75 partes de etilmetilcetona, se
mezcla con 9,0 partes de 2-fenoxi-1-cloroetano y la mezcla se
calienta durante 3 horas. Después de enfriar se puede precipita
totalmente con éter, dioxano o acetona el colorante cuaterniza-
do de fórmula



Separado por filtración, secado y molturado se obtiene un colorante que desde baño ácido tiñe las fibras de poliacrilonitrilo así como de poliéster ácidamente modificado y poliamida en tonalidades amarillas tirando a rojo sólidas a la luz y al mojado.

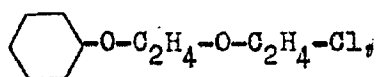
5

El componente de copulación se obtiene por condensación de cianaceto-3-dimetil-amino-n-propilamida con acetoacetato de etilo.

Ejemplo 191

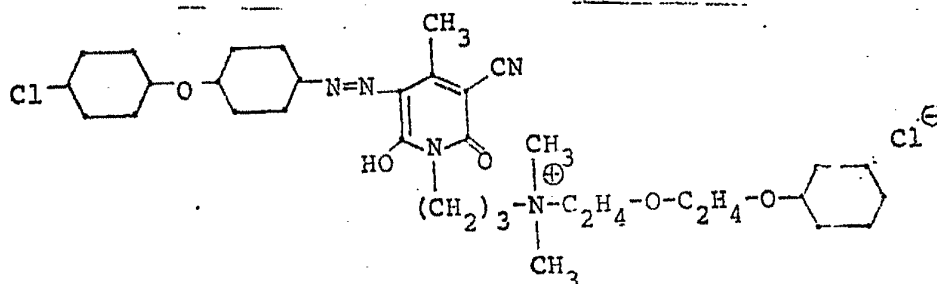
10

Empleando para la cuaternización, en lugar de 2-fenoxi 1-cloroetano según el ejemplo 190, el compuesto de fórmula



se obtiene en igual forma un colorante de fórmula

15

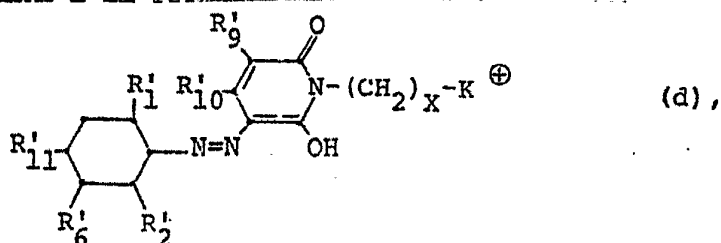


que tiñe asimismo las fibras de poliacrilonitrilo así como de poliéster ácidamente modificado y de poliamida en sólidas tonalidades amarillas tirando a rojo.

20


En la tabla IV a continuación se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden

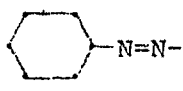
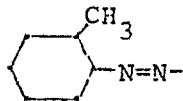


obtener según las indicaciones en los ejemplares 190 y 191 y corresponden a la fórmula



donde R_1, R_2, R_6, R_9 a R_{11} , x y K^+ tienen los significados indicados en las columnas. En una ulterior columna I se indica la tonalidad del tñido sobre poliacrilonitrilo. Como anión A^- entran en consideración los mencionados en la descripción.

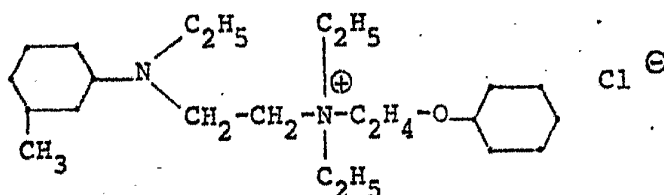
Tabla IV

	Ejemp.	R_1'	R_2'	R_6'	R_9'	R_{10}'	X	K^{\oplus}	R_{11}'	I
10	192	H	H	H	-CN	-CH ₃	3	K ₁	Cl-  -	amarillo
	193	H	H	H	"	"	3	K ₂	"	"
	194	H	H	H	"	"	3	K ₁₂	"	"
	195	H	H	H	"	"	3	K ₁₃	"	"
	196	H	H	H	"	"	3	K ₁₄	"	"
15	197	H	H	H	"	"	3	K ₁₅	"	"
	198	H	H	H	"	"	3	K ₁₆	"	"
	199	H	H	H	"	"	3	K ₁₇	"	"
	200	H	H	H	"	"	3	K ₁₈	"	"
	201	H	H	H	"	"	3	K ₁₉	"	"
20	202	H	H	H	"	"	3	K ₃₅	"	"
	203	H	H	H	"	"	3	K ₃₆	"	"
	204	H	H	H	"	"	3	K ₄₃	"	"
	205	H	H	H	"	"	3	K ₄₄	"	"
	206	-Cl	H	-Cl	"	"	3	K ₂	H	"
25	207	"	H	"	"	"	3	K ₁₇	H	"
	208	"	H	"	"	"	3	K ₁₉	H	"
	209	"	H	"	"	"	3	K ₄₃	H	"

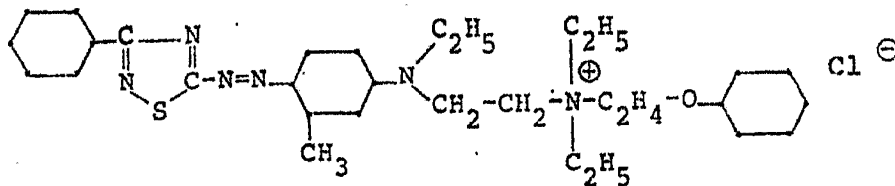
Ejemp.	R ₁ '	R ₂ '	R ₆ '	R ₉ '	R ₁₀ '	X	K	R ₁₁ '	I	
210	H	H	H	-CN	-CH ₃	3	K ₂		amarillo oro	
211	H	H	H	"	"	3	K ₁₇	
212	H	H	H	"	"	3	K ₄₃	
5	213	-CH ₃	H	H	"	..	3	K ₂		amarillo tiran a rojo
214	H	H	-Cl	"	..	3	K ₂	CH ₃ O-	..	
215	H	H	H	"	..	3	K ₂	H	amarillo tiran a verde	
216	H	H	Cl	"	..	3	K ₂	-CH ₃	amarillo	
217	H	-Cl	"	"	..	3	K ₂	H	amarillo tiran a verde	
10	218	H	H	"	"	3	K ₂	H	..	
219	H	H	"	"	..	3	K ₂	-COOC ₂ H ₅	..	
220	H	H	H	"	..	2	K ₂		amarillo	
221	H	H	H	H	"	3	K ₂	"	"	
222	H	H	H	-Cl	"	3	K ₂	"	"	
15	223	H	H	H	-NO ₂	3	K ₂	"	"	
224	H	H	H	-CN		3	K ₂	"	"	

Ejemplo 225

40 partes de ácido nitrosilsulfúrico con un contenido en anhídrido de ácido nítrico de un 6,4 %, se agitan, bajo enfriamiento, con 160 partes de una mezcla de 50 partes de ácido acético glacial y 50 partes de ácido fosfórico. A -5 - 0^o se introducen en esta mezcla 17,7 partes de 6-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol, se agregan otras 60 partes de la mezcla de 50 partes de ácido acético glacial y 50 partes de ácido fosfórico y se agita a la misma temperatura durante 2½ horas. Después de filtrar hasta estar clara la solución diazoica amarillo claro se gotea a una solución acuosa de 39,1 partes del componente de copulación de fórmula



en 300 partes de agua, conteniendo 20 partes de acetato de sodio y 5 partes de ácido aminosulfónico. La mezcla se agita durante una hora, la solución se ajusta mediante adición de hidróxido sódico a un pH de 4 a 5 y se agregan 30 partes de cloruro sódico, con lo que se precipita el colorante de fórmula

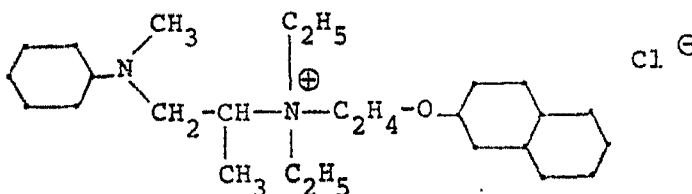


Después de separar por succión, lavar con salmuera diluida, secar y molturar se obtienen 51,2 partes de un polvo rojo, que tiñe el poliacrilonitrilo y las fibras de poliéster ácidamente modificado y de poliamida en sólidas tonalidades rojas tirando a azul.

5

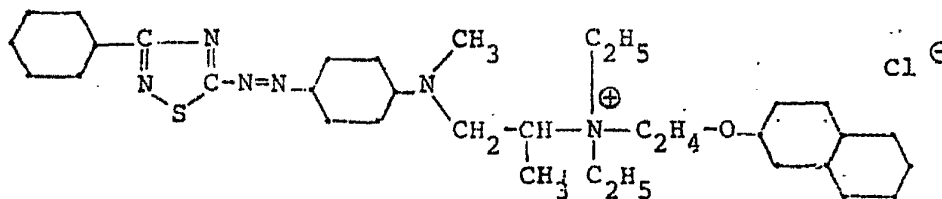
Ejemplo 226

Empleando en lugar del componente de copulación en el ejemplo 225, 39,9 partes del compuesto de fórmula



10

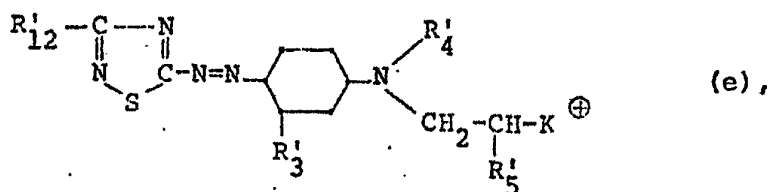
se obtiene según el mismo procedimiento un colorante de fórmula



que tiñe el poliacrilonitrilo así como las fibras de poliamida ácidamente modificado y de poliéster en sólidas tonalidades rojas tirando a amarillo.

15

En la tabla V a continuación se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden obtener según las indicaciones en los ejemplos 225 y 226 y corresponden a la fórmula



donde R'_3 a R'_5 , R'_{12} y K^{\oplus} tienen los significados indicados en las columnas. En una ulterior columna I se indica la tonalidad del teñido sobre poliacrilonitrilo. Como anión A^{\ominus} entran en consideración los mencionados en la descripción.

5

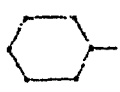
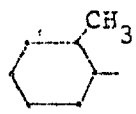
Tabla V

Ejem.	R'_3	R'_5	R'_{12}	K^{\oplus}	R'_4	I
227	H	H		K_1	$-C_2H_5$	rojo tirando a amarillo
228	H	H	"	K_2	"	"
229	H	H	"	K_{12}	"	"
230	H	H	"	K_{13}	"	"
231	H	H	"	K_{14}	"	"
232	H	H	"	K_{15}	"	"
233	H	H	"	K_{16}	"	"
234	H	H	"	K_{17}	"	"
235	H	H	"	K_{18}	"	"
236	H	H	"	K_{19}	"	"
237	H	H	"	K_{35}	"	"
238	H	H	"	K_{36}	"	"
239	H	H	"	K_{37}	"	"
240	H	H	"	K_{43}	"	"
241	H	H	"	K_{44}	"	"
242	H	$-CH_3$	"	K_1	$-CH_3$	"
243	H	"	"	K_2	"	"
244	H	"	"	K_{12}	"	"

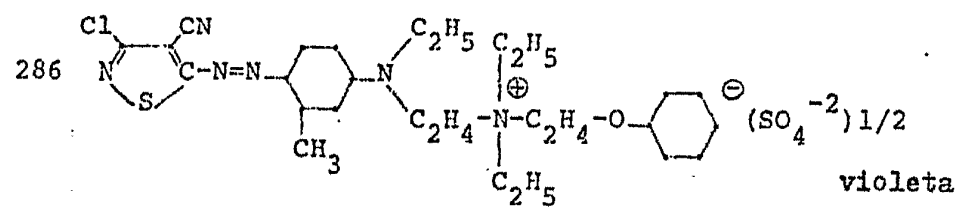
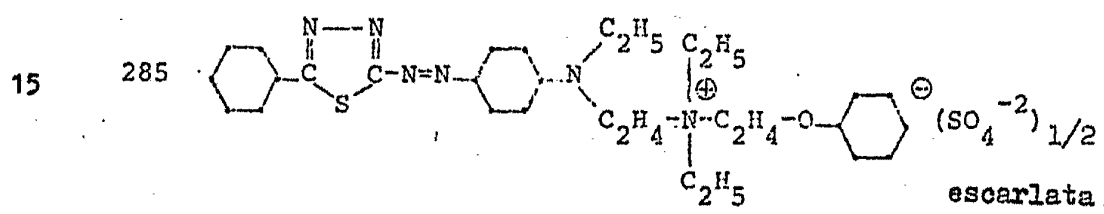
10

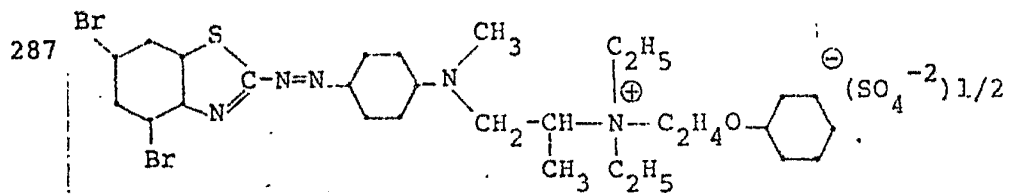
15

20

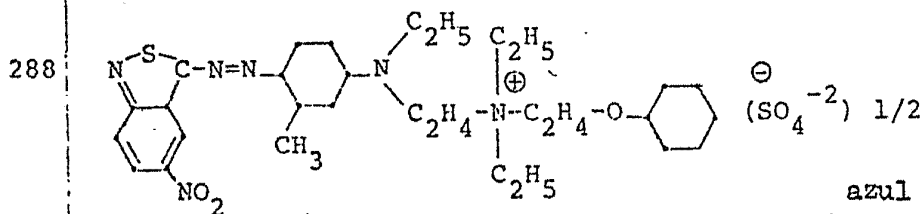
Ejemp.	R ₃ '	R ₅ '	R ₁₂ '	K	R ₄ '	I
	H	H	H	K ₁₃	H	H
	H	H	H	K ₁₄	H	H
	H	H	H	K ₁₅	H	H
5	H	H	H	K ₁₆	H	H
	H	H	H	K ₁₇	H	H
	H	H	H	K ₁₈	H	H
	H	H	H	K ₁₉	H	H
	H	H	H	K ₃₅	H	H
10	H	H	H	K ₃₆	H	H
	H	H	H	K ₃₇	H	H
	H	H	H	K ₄₃	H	H
	H	H	H	K ₄₄	H	H
	-CH ₃	H		K ₁	-C ₂ H ₅	rojo tirando a azul
15	H	H	H	K ₃	H	H
	H	H	H	K ₁₂	H	H
	H	H	H	K ₁₃	H	H
	H	H	H	K ₁₄	H	H
	H	H	H	K ₁₅	H	H
20	H	H	H	K ₁₆	-C ₂ H ₅	H
	H	H	H	K ₁₇	H	H
	H	H	H	K ₁₈	H	H
	H	H	H	K ₁₉	H	H
	H	H	H	K ₃₅	H	H
25	H	H	H	K ₃₆	H	H
	H	H	H	K ₃₇	H	H
	H	H	H	K ₄₃	H	H
	H	H	H	K ₄₄	H	H
	H	H		K ₂	H	H

	Emp. R ₃ '	R ₅ '	R ₁₂ '	K [⊕]	R ₄ '	I
5	273	H		K ₂	H	H
	274	H		K ₂	H	H
	275	H		K ₂	H	H
	276	H	CH ₃ SO ₂ -	K ₂	H	H
	277	H	CH ₃ SO-	K ₂	H	H
	278	H	CH ₃ -S-	K ₂	H	H
10	279	-CH ₃	Cl-	K ₂	-C ₂ H ₅	rojo
	280	H	CH ₃ -	K ₂	H	H
	281	H		K ₂	-CH ₃	rojo tirando a amarillo
	282	H		K ₂	-C ₄ H ₉	H
	283	H	H	K ₂	-C ₂ H ₄ CN	naranja
	284	H	H	K ₄	-CH ₃	rojo tirando a amarillo

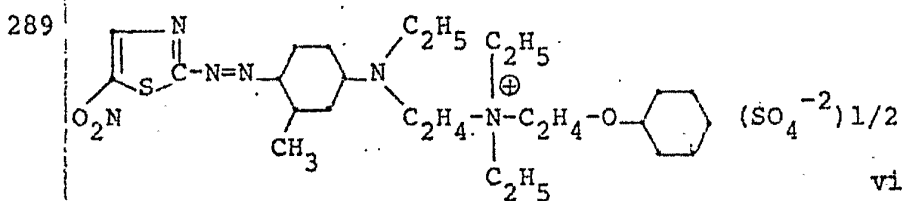




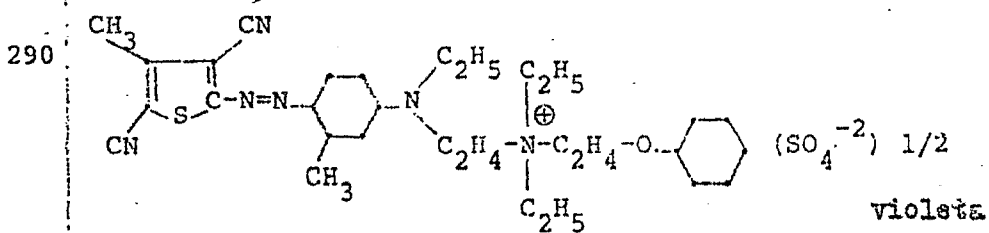
rojo



azul

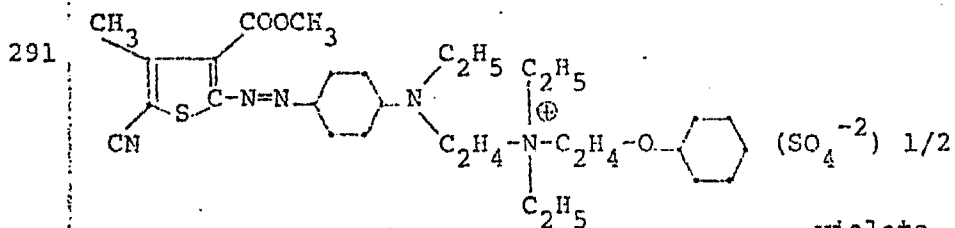


violeta



violeta

5



violeta

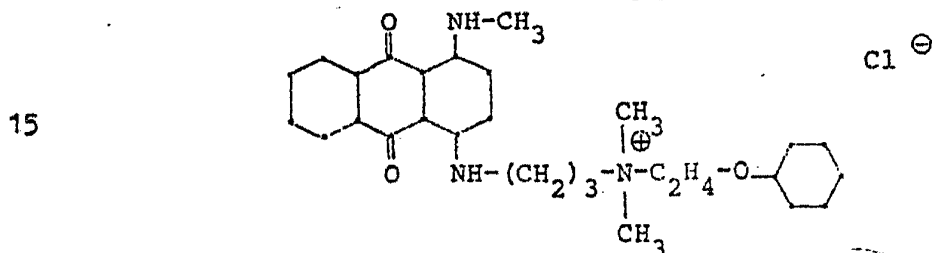
tirando a rojo

292		Cl^{\ominus}	naranja
293		ZnCl_3^{\ominus}	amarillo oro
294		Cl^{\ominus}	escarlata
295		Cl^{\ominus}	rojo

Ejemplo 296

94,8 partes de 1-metilamino-4-bromoantraquinona y 1 parte de acetato de cobre se introducen en 90 partes de 1-dimetilamino-3-aminopropano y a 90-100° se agita hasta que ya hay terminado la reacción de condensación, lo que se puede seguir por cromatografía de capa delgada. Se diluye entonces con agua hasta que el producto de reacción empiece a precipitarse. Después de enfriar se separa por succión el colorante azul, se lava neutro con agua y se seca.

50,5 partes del colorante así obtenido, finamente pulverizado, se disuelven en 1000 partes de ciclorobenceno y a 150° se mezcla con 31,2 partes de 1-fenoxi-2-cloroetano y a esta temperatura se sigue agitando durante 1 hora. Después de enfriar se separa por succión el colorante obtenido, se lava con tolueno y se seca en vacío a 50-60°. Se obtienen 53 partes de un colorante azul de fórmula

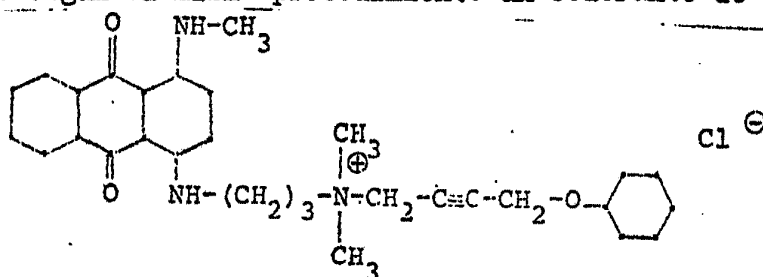


que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo y de poliamida ácidamente modificado en sólidas tonalidades azules.

Ejemplo 297

20 Empleando en lugar de 1-fenoxi-2-cloroetano, según el ejemplo 296, 36 partes de 1-fenoxi-4-clorobutina-2 se obtie-

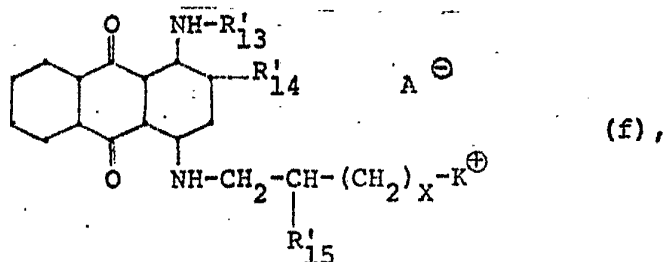
ne según el mismo procedimiento un colorante de fórmula



que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo y de poliamida ácida-
mente modificado en sólidas tonalidades azules.

5

En la tabla VI a continuación se indica la constitu-
ción estructural de ulteriores colorantes que se pueden obte-
ner según el procedimiento de la presente invención. Estos co-
rresponden a la fórmula



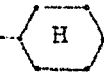
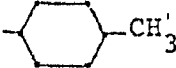

10

donde R'_{13} a R'_{15} , K^{\oplus} y x tienen los significados indicados en
las columnas.

En una ulterior columna I se indica la tonalidad de
los tejidos sobre poliacrilonitrilo. Como anión A^{\ominus} entran en
consideración los mencionados en la descripción.

15

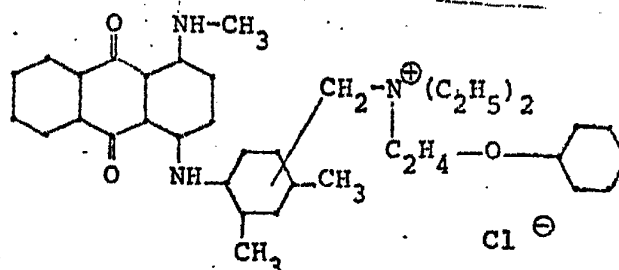
Tabla VI

Ejemp.	R ₁₄ '	R ₁₅ '	X	K [⊕]	R ₁₃ '	I	
5	298	H	H	1	K ₂	-CH ₃	azul
	299	H	H	1	K ₁₃	u.	u.
	300	H	H	1	K ₁₇	u.	u.
	301	H	H	1	K ₁₈	u.	u.
	302	H	H	1	K ₁₉	u.	u.
	303	H	H	1	K ₃₅	u.	u.
	304	H	H	1	K ₄₃	u.	u.
10	305	H	H	1	K ₄₆	u.	u.
	306	H	H	1	K ₂		u.
	307	H	-OH	1	K ₂	-CH ₃	u.
	308	H	H	2	K ₂	u.	u.
15	309	H	H	1	K ₁		azul tirando a verde
	310	H	H	1	K ₂	u.	u.
	311	H	H	1	K ₁₃	u.	u.
	312	H	H	1	K ₁₇	u.	u.
	313	H	H	1	K ₁₈	u.	u.
	314	H	H	1	K ₁₉	u.	u.
	315	H	H	1	K ₃₅	u.	u.
20	316	H	H	1	K ₄₄	u.	u.
	317	H	H	1	K ₄₆		azul tirando a verde
25	318	H	-OH	1	K ₂	u.	u.
	319	-CN	H	1	K ₂	-CH ₃	u.
	320	-CONH ₂	H	1	K ₂	u.	u.
	321	-Br	H	1	K ₂	u.	u.

Ejemplo 322

5 40,5 partes del producto de reacción monoclorometilado de 1-metilamino-4-(2',4'-xilidino)-antraquinona, obtenido por reacción de 1-metilamino-4-(2',4'-xilidino)-antraquinona con diclorodimetiléter, se disuelven en 450 partes de metanol a 50° y a esta temperatura se mezcla gota a gota con una solución de 15 partes de dietilamina en 40 partes de metanol. Se calienta hasta hervir, se enfría entonces a 40° y se agrega una solución compuesta de 15,7 partes de 2-fenoxi-1-cloroetano en 30 partes de metanol. La mezcla se calienta hasta hervir y entonces se deja enfriar. El colorante precipitado se separa por filtración y se lava con 50 partes de metanol. Después de secar se obtienen 41,4 partes de colorante de fórmula

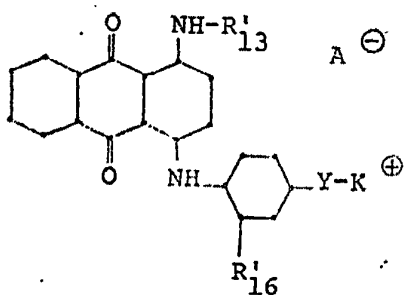
10



15 que tiñe las fibras de poliacrilonitrilo o de poliéster o bien poliamida, ácidamente modificado, en vivas tonalidades sólidas azules tirando a verde.

En la tabla VII a continuación se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden obtener según las indicaciones en el ejemplo 322 y corresponden a la fórmula

20



donde R'_{13} , R'_{16} , Y y K^{\oplus} tienen los significados indicados en las columnas.

5

En una ulterior columna I se indica la tonalidad del teñido sobre poliacrilonitrilo. Como anión A^{\ominus} entran en consideración los mencionados en la descripción.

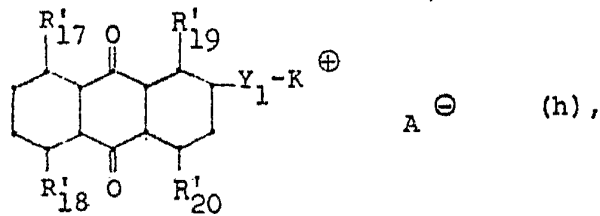
Tabla VII.

Ejemp.	R'_{13}	R'_{16}	K^{\oplus}	Y	I
323	H	H	K_2	$-\text{CH}_2^-$	azul tirando a rojo
324	H	H	K_{13}
325	H	H	K_{17}
326	H	H	K_{18}
327	H	H	K_{19}
328	H	H	K_{35}

	Ejemp.	R ₁₃	R ₁₆	K [⊕]	Y	I
	329	H	H	K ₄₃	-CH ₂ -	azul tirando a rojo
	330	H	H	K ₄₄	"	"
	331	H	H	K ₁	-O-C ₂ H ₄ -	"
5	332	H	H	K ₂	"	"
	333	H	H	K ₁₃	"	"
	334	H	H	K ₁₇	"	"
	335	H	H	K ₁₈	"	"
	336	H	H	K ₁₉	"	"
10	337	H	H	K ₃₅	"	"
	338	H	H	K ₄₃	"	"
	339	H	H	K ₄₄	"	"
	340	H	H	K ₄₅	-CH ₂ -	"
	341	H	H	K ₄₆	"	"
15	342	H	H	K ₄₅	-O-C ₂ H ₄ -	"
	343	H	H	K ₄₆	"	"
	344	-CH ₃	-CH ₃	K ₁	-CH ₂ -	azul tirando a verde
	345	"	"	K ₂	"	"
	346	"	"	K ₁₃	"	"
20	347	"	"	K ₁₇	"	"
	348	"	"	K ₁₈	"	"
	349	"	"	K ₁₉	"	"
	350	"	"	K ₃₅	"	"
	351	"	"	K ₄₃	"	"
25	352	"	"	K ₄₄	"	"
	353	"	"	K ₄₅	"	"
	354	"	"	K ₄₆	"	"
	355	"	"	K ₄	"	"

En la siguiente tabla VIII se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden obtener según el procedimiento de la presente invención y corresponden a la fórmula



5



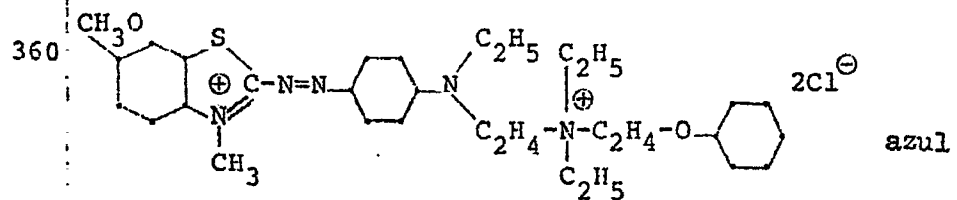
donde Y₁, R'₁₇ a R'₂₀ y K[⊕] tienen los significados indicados en las columnas. En una ulterior columna I se indica la tonalidad del teñido sobre poliacrilonitrilo. Como anión A[⊖] entran en consideración los mencionados en la descripción.

10

Tabla VIII

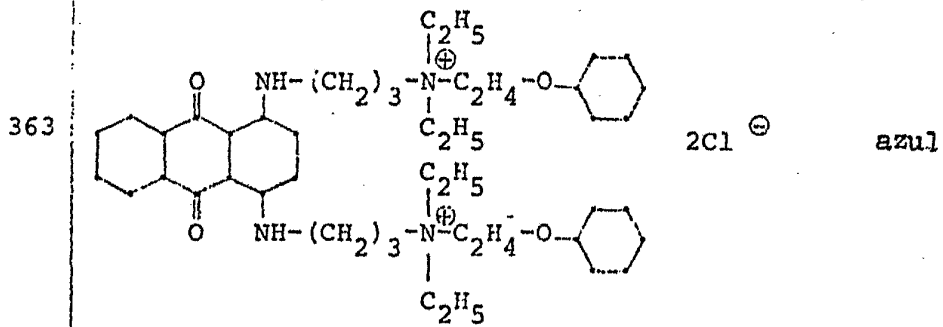
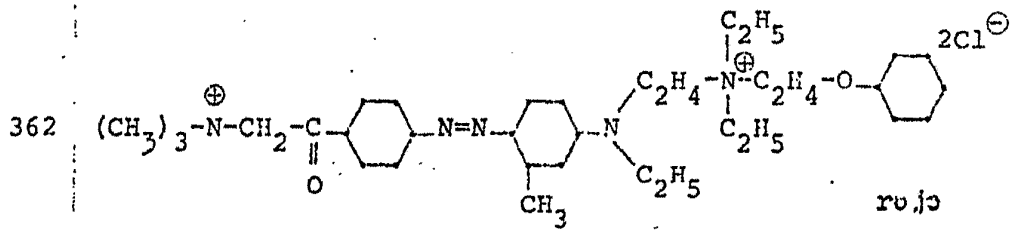
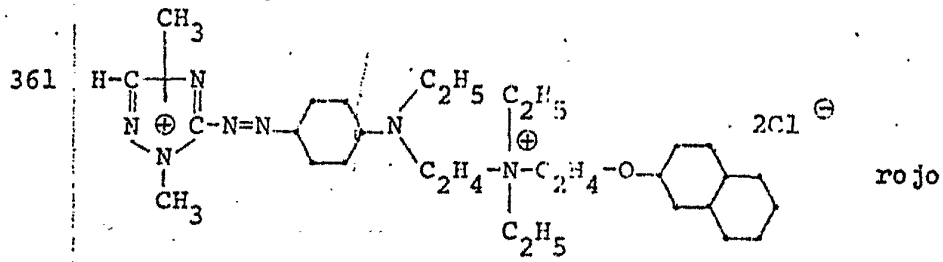
Ejemp.	R' ₁₇	R' ₁₈	R' ₁₉	R' ₂₀	Y ₁	K [⊕]	I
356	H	H	-NH ₂	-NH-CH ₃	-CO-NH-C ₂ H ₄ -	K ₂	azul tirando a verde
357	H	H	H	-NH- 	-O-C ₂ H ₄ -	K ₂	violeta tirando a azul
358	-OH	-NH ₂	H	-OH	 -O-C ₂ H ₄ -	K ₂	azul
359	H	H	H	-NH-CH ₃	-CO-NH-C ₂ H ₄ -	K ₆	azul tirando a verde

15



Ejemp.

I



Ejemplo de teñido A

20 partes de la sal de colorante descrita en el ejemplo I y 80 partes de dextrina se molturan durante 4 horas en un molino para polvos. La misma mezcla de colorante se puede
5 obtener asimismo mediante amasamiento en 100 partes de agua y ulterior secado por pulverización, 1 parte del preparado así obtenido se amasa con 1 parte de ácido acético al 40 %, la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y se hierve brevemente. Se diluye con 7000 partes de agua desmineralizada,
10 se agregan 2 partes de ácido acético glacial y a 60° se introducen en el baño 100 partes de tejido de poliacrilonitrilo. El material se puede tratar previamente durante 10-15 minutos a 60° en un baño compuesto de 8000 partes de agua y 2 partes de ácido acético glacial.

15 Se calienta en el plazo de 30 minutos a 98 - 100°, se hierve durante 1½ horas y se enjuaga. Se obtiene un teñido rojo tirando a marrón de buena solidez a la luz y buenas solididades al mojado.

20 10 partes del colorante mencionado en el ejemplo 1 se disuelven en 60 partes de ácido acético glacial y 30 partes de agua. Se obtiene una solución concentrada, estable, del colorante con un contenido en colorante de un 10 % aproximadamente que según las instrucciones de teñido arriba indicadas se puede emplear para teñir poliacrilonitrilo.

Ejemplo de teñido B

20 partes del colorante del ejemplo 1 se mezclan con 80 partes de dextrina en un molino de bolas durante 48 horas; 1 parte del preparado así obtenido se amasa con 1 parte de ácido acético al 40 %, la pasta se recoge con 200 partes de agua desmineralizada y se hierve brevemente. Con esta solución de base se tiñe como sigue:

a) se diluye con 7000 partes de agua desmineralizada, se agregan 21 partes de sulfato sódico calcinado, 14 partes de sulfato amónico, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un carrier a base de productos de reacción de óxido etilénico con diclorofenoles y a 60° se introducen en el baño 100 partes de tejido de poliéster que ha sido modificado por grupos ácido. El material se puede tratar previamente durante 10-15 minutos a 60° en un baño compuesto de 8000 partes de agua y 2 partes de ácido acético glacial.

Se calienta en el plazo de 30 minutos a 98-100°, se hierve durante una hora y se enjuaga. Se obtiene un teñido rojo tirando a marrón, igualado, con buenas solidez al mcjado.

b) se diluye con 3000 partes de agua desmineralizada, se agregan 18 partes de sulfato sódico calcinado así como en cada caso 6 partes de sulfato amónico y ácido fórmico y a 60° se introducen en el baño 100 partes de tejido de poliéster que ha sido modificado por grupos ácidos. Se calienta en el recipiente cerrado en el plazo de 45 minutos a 110°, se mantiene esta temperatura bajo agitación durante 1 hora, se enfría después en el

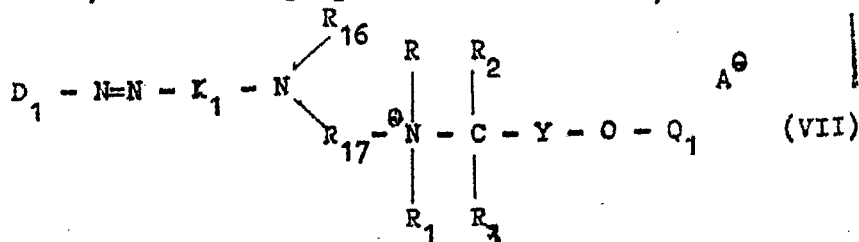
plazo de 25 minutos a 60° y el material teñido se enjuaga. Se obtiene un teñido sólido rojo tirando a marrón con buenas solidez al mojado.

5 c) se procede como en b) pero el recipiente cerrado se calienta durante 1 hora a 120°.

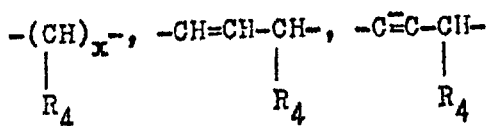
10 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

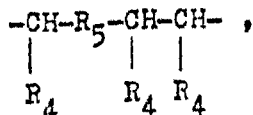
1.- Procedimiento para la obtención de colorantes básicos, libres de grupos ácido sulfónico, de fórmula:



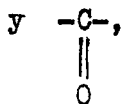
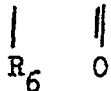
5 donde R significa un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, R₁ se elige entre grupos amino, alcoxi y resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, Y se elige entre los restos de fórmulas



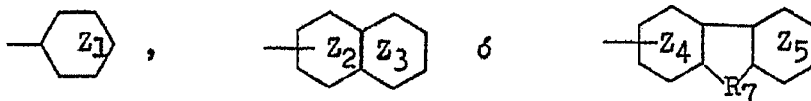
10 y



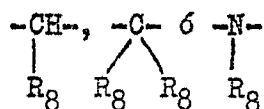
15 donde R₂, R₃ y R₄, en cada caso, se eligen entre hidrógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido R₅ se elige entre un heteroátomo y un grupo de heteroátomos, tal como -O-, -S-, -N-, -S-, -SO₂-



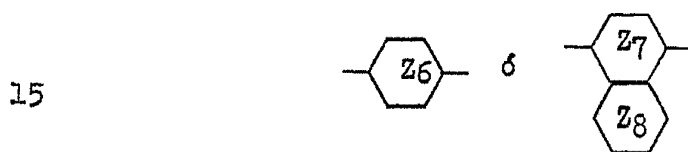
20 R₆ se elige entre hidrógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, A[⊖] es un anión, x representa 1 a 9 y Q₁ es un resto de fórmula



donde R_7 significa $-S-$, $-O-$, $-C-$, $-S-$, $-S-$, $-CH_2-$,



5 y R_8 significa un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, los anillos aromáticos Z_1 a Z_5 pueden estar ulteriormente sustituidos excepto por grupos que los hagan solubles en agua y grupos catiónicos y los restos R y R_1 , cuando R_1 significa un resto hidrocarburo tanto sustituido como insustituido, junto con el otro resto enlazado al átomo N^{\oplus} , pueden formar un heterociclo tanto saturado como parcialmente saturado; que D_1 significa el resto de un componente diazónico tanto aromático-carbocíclico como aromático-heterocíclico, K_1 significa un resto de fórmula



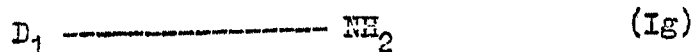
R_{16} se elige entre hidrógeno y un resto hidrocarburo, tanto sustituido como insustituido, R_{17} significa un resto hidrocarburo bivalente, tanto sustituido como insustituido, que puede estar interrumpido tanto por heteroátomos como por grupos de heteroátomos, por ejemplo, un resto alquilo de cadena recta o ramificada, que puede estar interrumpido por heteroátomos tales como $-O-$, $-S-$ ó $-N-$ ó por enlaces



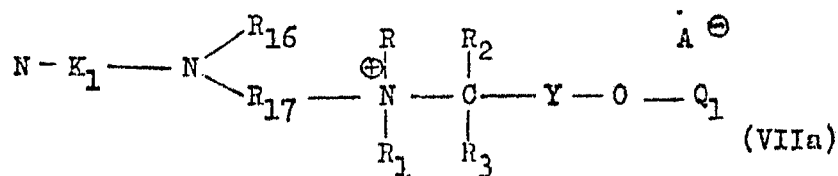
20 dobles o enlaces triples, y los restos aromáticos Z_6 a Z_8 puede estar ulteriormente sustituidos, excepto por grupos que los hagan solubles en agua; caracterizados porque el

25

compuesto diazoico de una amina de fórmula



se copula con un componente de copulación de fórmula



5

2.- Procedimiento para la obtención de colorantes básicos libres de grupos ácido sulfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 81 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAR. 1977
SANDOZ A.G.

