

443400

Patente de Invención

ICI CASE Dd.27494/27681/27887-Spain.

Int. Cl.:

C07D

Memoria Descriptiva

sobre:

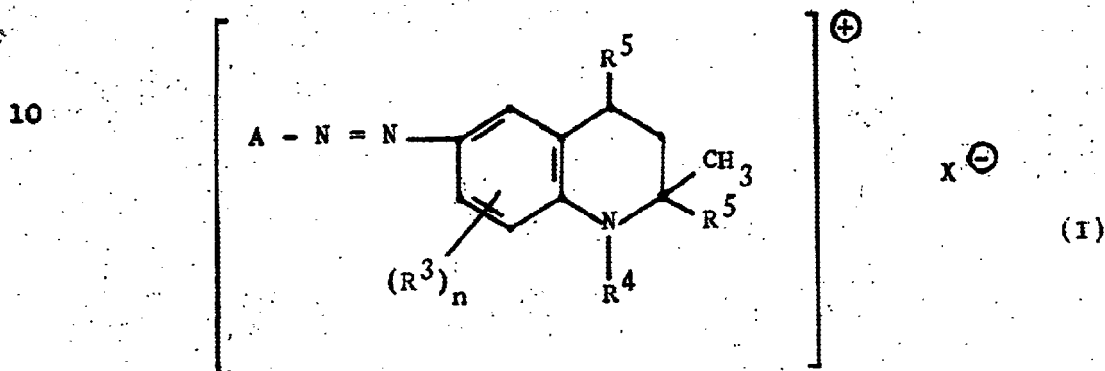
Procedimiento para preparar colorantes azoicos

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos colorantes azoicos solubles en agua, útiles para la coloración de materiales poliméricos sintéticos en forma de tiras, cintas, fibras, películas,

hilos y materiales textiles en general. Los colorantes son particularmente valiosos para la coloración de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y dicianoetileno y también poliamidas y poliéster modificado con ácido.

5 Así pues la presente invención provee nuevos colorantes azoicos libres de grupos de ácido carboxílico y ácido sulfónico que tiene la fórmula:



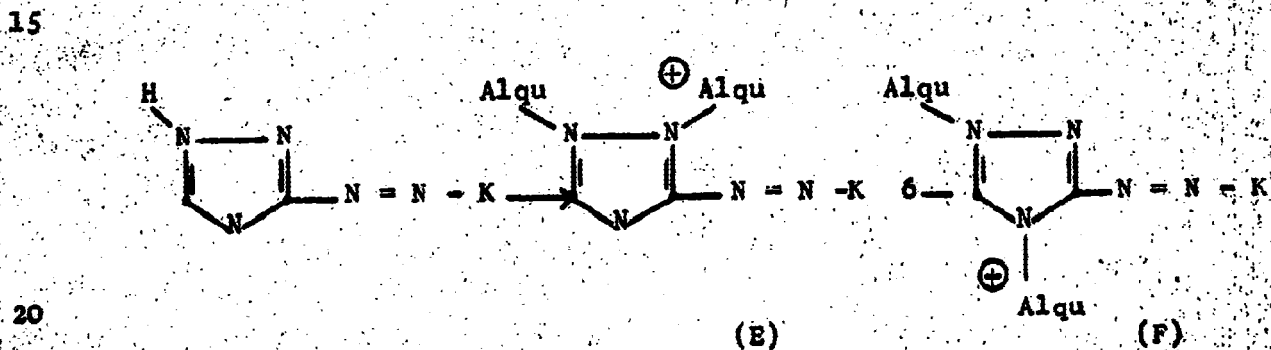
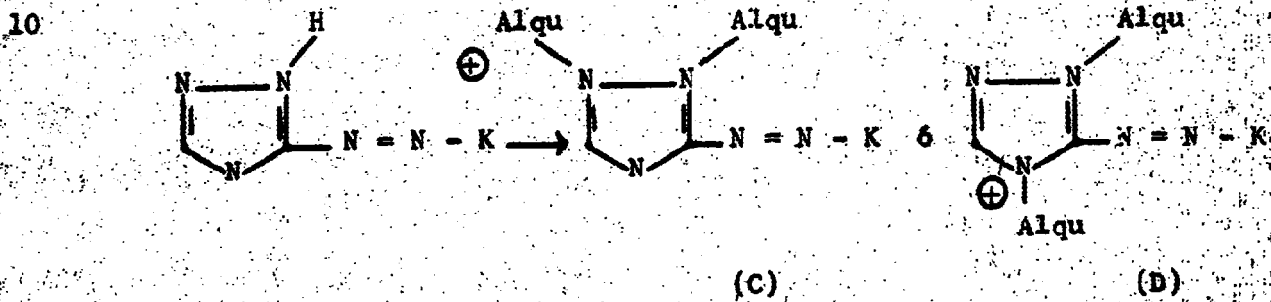
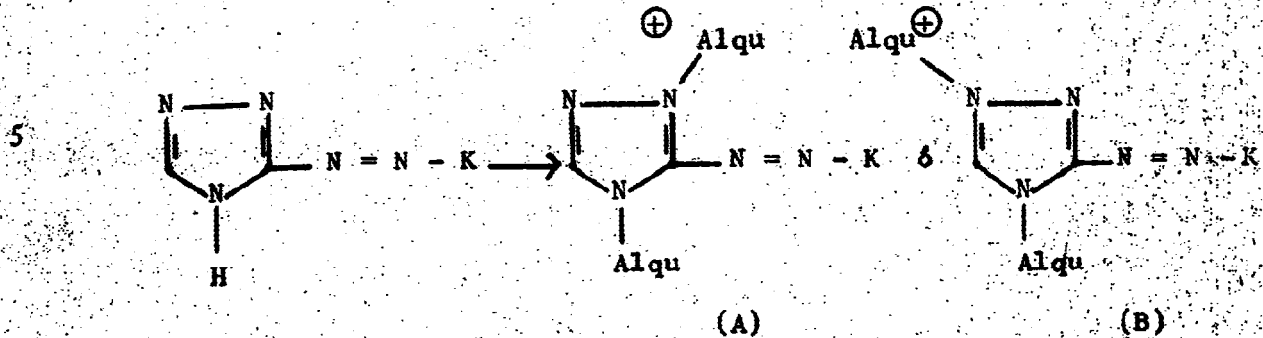
15 donde A es un triazol cuaternizado, R³ es un sustituyente no-ionogénico, n es 0, 1, 2 ó 3, R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo, alquenoilo, cicloalquilo o aralquilo opcionalmente sustituido, R⁵ es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y X es un anión.

20 A puede ser un anillo triazol sustituido o insustituido en el que uno de los átomos N es cuaternizado.

25 Los colorantes azoicos de triazol pueden existir en varias formas tautómeras, las cuales pueden por consiguiente proporcionar más de un isómero catiónico por cuaternización.

Así pues en el caso de los 1,2,4-triazoles acoplados en posición 3, la cuaternización puede proporcionar una

cantidad de isómeros, los cuales se escriben en diferentes formas canónicas, por ejemplo:



20

25

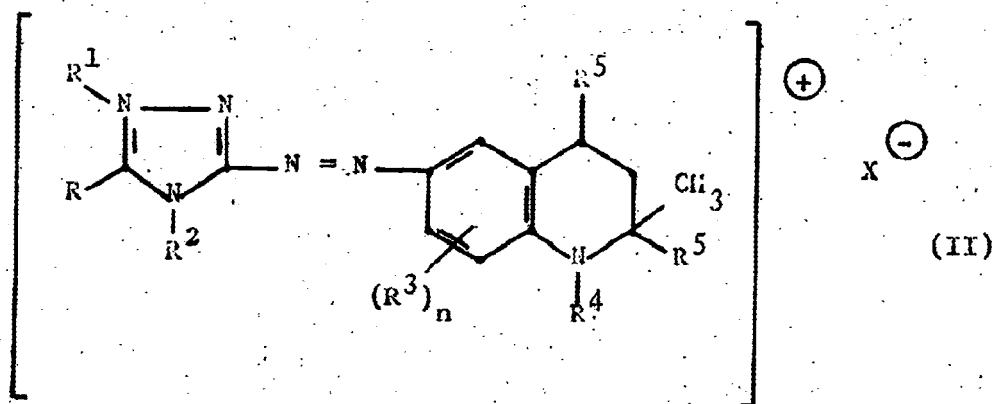
30

donde K es un componente de copulación Alqu es un radical cuaternario. Es obvio que en aquellos casos en los que K es el residuo de una amina de copulación para y en el caso de los colorantes de la presente invención, pueden utilizarse otras formas canónicas en las que la carga positiva está localizada en el átomo de nitrógeno de la amina de copulación para. En lo que precede A y D, B y F, C y E son diferentes formas canónicas de tres isómeros diferentes. En el caso de los derivados de 1,2,4-triazol 1-substituido la cantidad de isóme-

ros está claramente reducida.

Lo precedente es ilustrativo de la variedad de formas isómeras y canónicas de los colorantes de triazolío que pueden obtenerse. Debe entenderse que aunque los colorantes de la presente invención se formularán solamente en una forma para conveniencia, la invención cubre todas las formas isómeras y canónicas de los colorantes. Aunque cualquiera de las estructuras de triazol conocidas pueden utilizarse para triazol cuaternizado en la presente invención, los colorantes preferidos contienen un 1,2,4-triazol con el grupo azoico adherido en la posición 3.

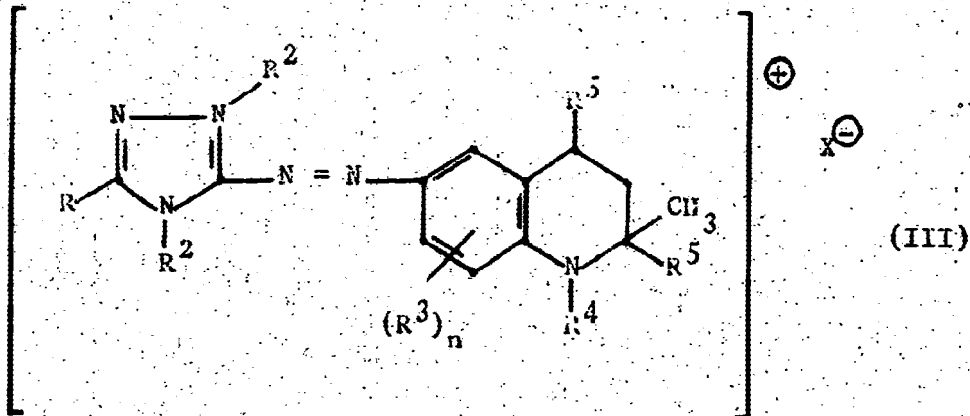
Una clase particular de colorantes de la presente invención son los de la fórmula II:



donde R es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, tienilo, alcóxicarbonilo; R¹ es alquilo, arilo, aralquilo o como R²; R² es alquilo, alquénilo, cicloalquilo, aralquilo, 2-carbamóiletilo, 2-carbamóil-2-metilétilo, alcóxiétilo inferior o alquilcarbonóiletilo inferior y R³, R⁴, R⁵, X y n son tal como se han definido anteriormente.

Otra clase de colorantes son los de la fórmula III:

5

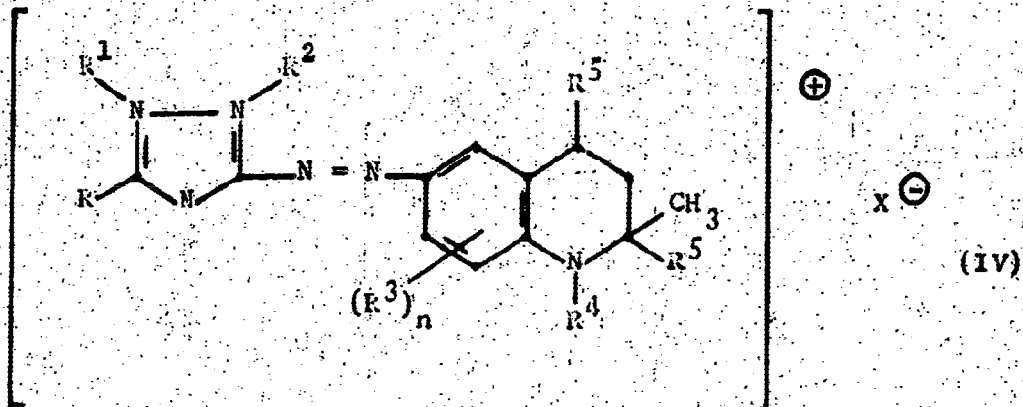


10

donde R, R², R³, R⁴, R⁵, n y X son como se han descrito anteriormente.

Otra clase de colorantes son los de la fórmula IV:

15



20

donde R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, n y X son como se han definido anteriormente.

25

Cuando se usa la expresión alquilo inferior o alcóxilo inferior en la memoria quiere indicarse respectivamente alquilo o alcóxilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

30

Entre los ejemplos de R se incluyen particularmente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, 4-nitrofenilo, 3-tolilo, ciclohexilo, 2-tienilo, bencilo, 4-clorofenilo, 4-metoxifenilo, metoxicarbonilo. De preferencia R es hidrógeno.

Entre los ejemplos de R^1 se incluyen en particular alquilo inferior tal como metilo y etilo y también bencilo y fenilo pero especialmente metilo.

Entre los ejemplos de R^2 se incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-acetoxietilo, alilo, bencilo, ciclohexilo, 2-feniletilo, 2-carbamioiletilo, 2-carbamioil-2-metiletilo, metoxietilo, metilcarboniletilo, 2-hidroxi etilo.

De preferencia R^2 es metilo, etilo o bencilo en particular metilo.

R^3 es un sustituyente no ionogénico y pueden hallarse ninguno, uno, dos o tres de tales sustituyentes presentes en el colorante según que n sea 0, 1, 2 ó 3. Si hay más de un sustituyente R^3 no necesariamente debe ser el mismo sustituyente.

Entre los ejemplos de sustituyentes no ionogénicos se incluyen los halógenos tales como cloro y bromo, alquilo inferior, tal como metilo, etilo, propilo y butilo, alcoxilo tal como metoxilo, etoxilo, propoxilo y butoxilo, nitro, éster de ácido carboxílico tal como metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, acilo tal como metilo y etilcarbonilo y metilo, etilo y fenil-sulfonilo, ciano, trifluorometilo, tiociano, acilamino tal como formamido, acetilamino y propionilamino, fenil-sulfonilamino, metilo y etilsulfonilamino, sulfonamido, alquilsulfonamido tal como monometilo, monoetilo y dimetil- y dietilsulfonamido, carbonamido y alquilcarbonamido tal como metil-, etil- y dimetil- y dietilcarbonamido, arilamidas ácidas tal como fenilcarbonamida y fenilsulfonamida y ureido.

R^3 es de preferencia metilo, etilo, metoxi, etoxi o cloro y n es de preferencia 0 ó 1. Cuando R^3 está presente

está de preferencia en posición 7 del anillo de tetrahydroquinolina.

Entre los ejemplos de R_4 se incluyen hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alilo, bencilo, 2-clorobencilo, 4-clorobencilo, 4-metilbencilo, 4-metoxibencilo, 2-hidroxi-etilo, 2-cloro-etilo, 2-ciano-etilo, 2-bromo-etilo, 2-metoxi-etilo, 2-acetoxi-etilo, 3-hidroxi-propilo, 4-hidroxi-butilo, 2-hidroxi-isobutilo, 2-hidroxi-e-metoxi-propilo, 2-hidroxi-3-etoxi-propilo, 2-hidroxi-3-propoxi-etilo, 2-hidroxi-3-butoxi-propilo, 2-hidroxi-3-aliloxi-propilo, 2-hidroxi-3-fenoxi-propilo, 2-hidroxi-2-fenil-etilo, 2n-amiloxi-etilo, 2-n-butiloxi-etilo, 2-t-butiloxi-etilo, 2-ciclohexiloxi-etilo, 2-benzoiloxi-etilo, 2-metoxicarbonil-etilo, 2-etoxicarbonil-etilo, 2-propoxicarbonil-etilo, 2-butoxicarbonil-etilo, 2-benciloxicarbonil-etilo, 2(p-metoxibenciloxi)etilo, 2-(p-metoxi carbonil-benciloxi)etilo, 2-fenoxi-etilo, 2-benciloxi-etilo, 2-(2'-fenil-etiloxi)etilo, 2-(3'-fenilpropoxi)etilo, 2-(2'-feniloxi-etiloxi)etilo, 2-(p-clorofenoxi)etilo, 2-(o-clorobenciloxi)etilo, 2-(o-clorofenoxi)etilo, 2-(p-metilfenoxi)etilo, 2-(o-metilfenoxi)etilo, 2-(p-etilfenoxi)etilo, 2-(o-etilfenoxi)etilo, 2-(m-metilfenoxi)etilo, 2-(p-ciclohexilfenoxi)etilo, 2-(2'-naftoxi)etilo, 2-(o-isopropiloxifenoxi)etilo, 2-(o,p-diclorofenoxi)etilo, 2-(p-fenilfenoxi)etilo, 2-(o-bencilfenoxi)etilo, 2-(p-bencilfenoxi)etilo, 2-(p-terc.butilfenoxi)etilo, 2-feniltioetilo, 2-pentaclorofenilo-tioetilo, 2-(p-cloro-metilfenoxi)etilo, 2-(p-metoxifenoxi)etilo, 2-(3,5-dimetilfenoxi)etilo, 2-(3,5-fimetil-4-clorofenoxi)etilo, 2-(o-isopropilfenoxi)etilo, 2- \overline{p} -(2-fenilisopropil)fenoxi/etilo, 2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-6-oxi)etilo, 2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-1-oxi)etilo, 2-(fenilaminocarboniloxi)etilo, y los etilo, me-

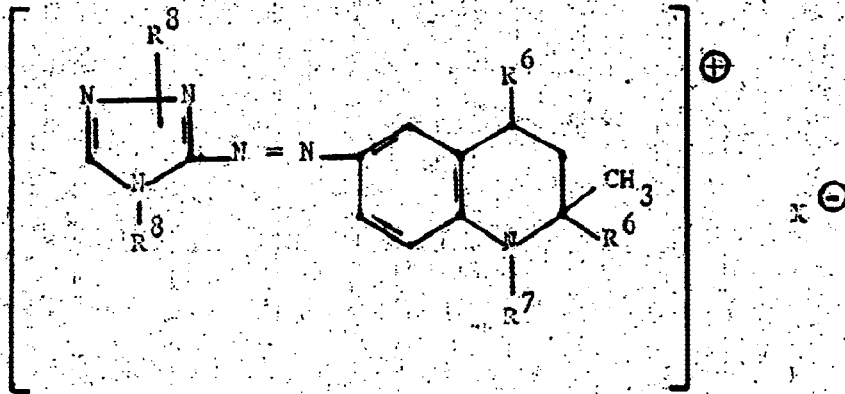
tilo, propilo, butilo y bencilo, semiésteres de los ácidos succínico, maleico y adipico del grupo 2-hidroxi-
5 etilo.

Entre los ejemplos preferidos de R^4 se incluye hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-
hidroxi-
10 etilo, 3-hidroxi-
propilo, 4-hidroxi-
butilo, 2-ciano-
etilo, 2-aceto-
etilo, bencilo, 4-cloro-, 4-metoxi- y 4-metil-
bencilo, etoxicarbonilo, propoxicarboniletilo, butoxicarbo-
niletilo, fenoxicarboniletilo y benciloxicarboniletilo.

Entre los ejemplos de R^5 se incluyen metilo, etilo,
10 propilo, isopropilo y butilo.

Entre los ejemplos del anión X se incluyen aniones
inorgánicos tales como cloruro, bromuro, ioduro, tetracloro-
15 cincato, bisulfato, nitrato, sulfato, sulfamato, fosfato, bo-
rato y tetrafluoroborato y aniones orgánicos tales como ace-
tato, propionato, metosulfato, etosulfato, metilsulfato y p-
tolilsulfonato. En aquellos casos en los que el anión es po-
livalente los colorantes contienen una proporción molar co-
rrespondiente de la porción catiónica del colorante.

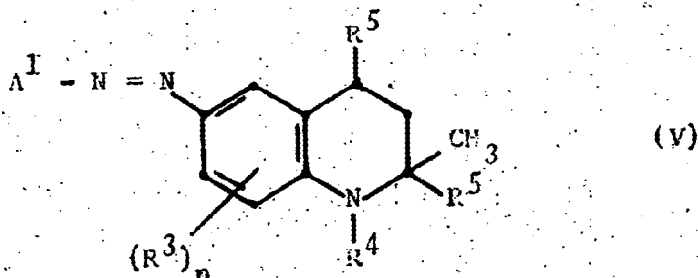
Como clase preferida de colorante de la invención
20 pueden mencionarse los colorantes de la fórmula:



donde R^6 es metilo o etilo y es la misma en cada posición,
30

R^7 es alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o bencilo y R^8 es metilo o etilo, preferiblemente metilo.

Otra característica de la presente invención es proveer un procedimiento para la preparación de colorantes de la invención que comprende compuestos alquilantes de la fórmula:



donde R^3 , R^4 , R^5 y n son como se han definido anteriormente y A^1 es un triazol que tiene por lo menos un átomo de nitrógeno insustituido.

Los colorantes de la invención pueden pues prepararse por alquilación de los compuestos azo hechos por diazotación de los triazoles apropiados por ejemplo los 3-amino-1,2,4-triazoles y copulación con una tetrahydroquinolina apropiada.

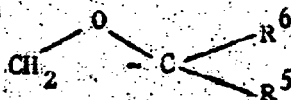
Como ejemplos de agentes alquilantes pueden mencionarse los haluro de alquilo tales como cloruro de metilo, etilo, propilo y butilo y los correspondientes bromuros, haluros de alqueno tales como cloruro o bromuro de alilo, haluros de aralquilo tales como cloruro o bromuro de bencilo, dialquilsulfatos tales como dimetilsulfato, dietilsulfato y di-propil sulfato y dibutil sulfato, ésteres alquílicos de aril-sulfonatos tales como metil y etil p-toluensulfonato y otros ésteres alquílicos inferiores de ácidos minerales fuertes o sulfonatos orgánicos. Otros agentes alquilantes pueden llevar

en sí mismos substituyentes por ejemplo cloro-propionitrilo, bromopropionamida y bromohidrina.

La reacción entre el agente alquilante/cuaternizante y el colorante de fórmula V puede llevarse a cabo sin adición de otros solventes, o puede llevarse a cabo en un solvente orgánico inerte tal como benceno, tolueno, xileno, nitrobenzeno, acetona, tetracloruro de carbono, tetracloroetano, percloroetileno, cloroformo, dimetilformamida, acetonitrilo, ácido acético, ácido fórmico ó 2-etoxietanol. La alquilación puede también efectuarse en una fase acuosa opcionalmente en presencia de un solvente orgánico. El agente alquilante puede usarse en exceso considerable, por ejemplo hasta 6 moles para cada mol de colorante. Son temperaturas adecuadas las comprendidas entre 20° y 150°C y particularmente 20-90°C. La inclusión de un agente ligador de ácido es a menudo benéfica. Tales agentes incluyen óxido de magnesio, carbonato de sodio y potasio, bicarbonato de sodio y potasio, carbonato de magnesio y calcio, acetato de potasio o mezclas de tales agentes.

La alquilación de los colorantes de la fórmula V puede también llevarse a cabo por reacción con por ejemplo acrilamida en un ácido orgánico mineral tal como ácido acético, ácido fórmico o ácido clorhídrico o mezclas de estos a aproximadamente 50 y 100°C.

La alquilación puede llevarse a cabo haciendo reaccionar un colorante de la fórmula V con óxido de etileno o sus derivados de fórmula



donde R^5 y R^6 representan hidrógeno o un grupo alquilo inferior opcionalmente substituido.

Esta reacción se lleva a cabo en un solvente en presencia de un ácido mineral u orgánico que proporciona el anión X, a temperaturas de 10° a 100°C y de preferencia 40-90°C.

Entre los ácidos adecuados se incluyen el ácido sulfúrico, clorhídrico, bromhídrico, fosfórico, bencensulfónico, toluensulfónico, fórmico, acético o propiónico. Tales ácidos pueden servir también como solventes o pueden utilizarse en mezclas entre ellos o con otros solventes orgánicos tales como dimetilformamida, acetonitrilo, dioxano, tetrahidrofurano, clorobenceno, tolueno, xileno, nitrobenceno, acetona o metil-etilcetona.

Cuando la reacción se efectúa en solventes orgánicos hidrófobos el colorante alquilado es normalmente insoluble y puede aislarse por filtración. Si se desea, el colorante alquilado puede aislarse a partir de una solución acuosa por precipitación en forma de una sal tal como tetracloro sulfato obtenida agregando cloruro de zinc a la solución acuosa.

Como resultado de la alquilación, puede obtenerse el colorante por ejemplo en forma cloruro, bromuro, o metosulfato de acuerdo con el agente de alquilación usado. Si el colorante es requerido como sal de un anión diferente, puede reemplazarse un anión por otro, mediante métodos conocidos de metátesis.

Los colorantes azoicos insolubles útiles como materiales de partida para el procedimiento anterior pueden prepararse por diazoción de una aminotriazol seguido por copulación del compuesto diazo con un derivado de tetrahidroquinolina adecuado.

Entre los ejemplos de aminotriazoles que pueden utilizarse como componentes diazo incluyen:

3-amino-1,2,4-triazol

3-amino-5-metil-1,2,4-triazol

5 3-amino-5-etil-1,2,4-triazol

3-amino-5-propil-1,2,4-triazol

3-amino-5-butil-1,2,4-triazol

3-amino-5-fenil-1,2,4-triazol

3-amino-5-(p-nitrofenil)-1,2,4-triazol

10 3-amino-5-(m-tolil)-1,2,4-triazol

3-amino-5-ciclohexil-1,2,4-triazol

3-amino-5-(2-tienil)-1,2,4-triazol

3-amino-5-(p-clorofenil)-1,2,4-triazol

3-amino-5-(p-metoxifenil)-1,2,4-triazol

15 3-amino-5-metoxicarbonil-1,2,4-triazol (ésteres superiores homólogos)

1-metil-3-amino-1,2,4-triazol

1-etil-3-amino-1,2,4-triazol

1-bencil-3-amino-1,2,4-triazol

1-bencil-5-metil-3-amino-1,2,4-triazol

20 1-fenil-3-amino-1,2,4-triazol

1,5-dimetil-3-amino-1,2,4-triazol

1-metil-5-bencil-3-amino-1,2,4-triazol

1-etil-5-fenil-3-amino-1,2,4-triazol

1,5-difenil-3-amino-1,2,4-triazol

25 1-fenil-5-metil-3-amino-1,2,4-triazol

3-amino-5-bencil-1,2,4-triazol

1-bencil-5-fenil-3-amino-1,2,4-triazol

1,5-dibencil-3-amino-1,2,4-triazol

Ejemplos de tetrahydroquinolinas que pueden ser usadas como componentes copulativos incluyen los siguientes

30

donde THQ representa tetrahidroquinolina:

2,2,4-trimetil THQ

N-metil-2,2,4-trimetil THQ

N-etil-2,2,4-trimetil THQ

5 N-n-propil-2,2,4-trimetil THQ

N-n-butil-2,2,4-trimetil THQ

N-n-pentil-2,2,4-trimetil THQ

N-n-hexil-2,2,4-trimetil THQ

N-alil-2,2,4-trimetil THQ

10 N-bencil-2,2,4-trimetil THQ

N-2'-clorobencil-2,2,4-trimetil THQ

N-4'-clorobencil-2,2,4-trimetil THQ

N-4'-metilbencil-2,2,4-trimetil THQ

N-4'-metoxibencil-2,2,4-trimetil THQ

15 N-2-feniletil-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-hidroxietyl)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-cloroetyl)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-cianoetyl)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-bromoetyl)-2,2,4-trimetil THQ

20 N-(2-metoxietyl)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-metilcarbonietyl)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-acetoxietyl)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-hidroxi-propil)-2,2,4-trimetil THQ

N-(3-hidroxi-propil)-2,2,4-trimetil THQ

25 N-(2-hidroxi-butil)-2,2,4-trimetil THQ

N-(4-hidroxi-butil)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-hidroxiisobutil)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-hidroxi-3-metoxi-propil)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-hidroxi-3-etoxi-propil)-2,2,4-trimetil THQ

30 N-(2-hidroxi-3-propoxi-propil)-2,2,4-trimetil THQ

- N-(2-hidroxi-3-butoxi-propil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-hidroxi-3-aliloxi-propil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-hidroxi-3-fenoksi-propil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-hidroxi-2-feniletil)-2,2,4-trimetil THQ
5 N-(2-n-amiloxi-etil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-n-butiloxi-etil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-t-butiloxi-etil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-ciclohexiloxi-etil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-benziloxi-etil)-2,2,4-trimetil THQ
10 N-(2-metoxi-carboniletil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-etoxi-carboniletil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-propoxi-carboniletil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-butoxi-carboxi-etil)-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-benciloxi-carboniletil)-2,2,4-trimetil THQ
15 N-2-(p-metoksi-benziloxi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(p-metoksi-carbonilbenziloxi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-fenoksi-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-(2-benziloxi-etil)-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(2'-feniletiloxi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
20 N-2-(3'-fenilpropoxi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(2'-feniloxi-etiloxi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(p-clorofenoksi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(clorobenziloxi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(o-clorofenoksi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
25 N-2-(p-metilfenoksi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(o-metilfenoksi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(p-etilfenoksi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(o-etilfenoksi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
N-2-(m-metilfenoksi)-etil-2,2,4-trimetil THQ
30 N-2-(p-ciclohexilfenoksi)-etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(2'-naftoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(o-isopropiloxifenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(o-diclorofenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(p-fenilfenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

5 N-2-(o-bencilfenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(p-bencilfenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(p-tert, butilfenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-feniltioetil)-2,2,4-trimetil THQ

N-(2-pentaclorofeniltioetil)-2,2,4-trimetil THQ

10 N-2-(p-cloro-m-metilfenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(p-metoxifenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(3,5-dimetilfenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(3,5-dimetil-4-clorofenoxi)-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(o-isopropilfenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

15 N-2- \overline{p} -(2-fenilisopropil)fenoxi $\overline{/}$ etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2- \overline{p} -(2-fenilisopropil)fenoxi $\overline{/}$ etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-6-oxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

N-2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-1-oxi)etil-2,2,4-trimetil THQ

Pueden utilizarse como componentes de copulación

20 los 2-metil-2,4-dietil THQ, 2-metil-2,4-dipropil THQ y 2-metil-2,4-dibutil THQ, y sus derivados en los cuales el átomo de nitrógeno lleva cualquiera de los substituyentes presentes en el átomo de nitrógeno en los compuestos indicados antes.

25 Pueden también utilizarse como componentes de copulación análogos de cualquiera de los compuestos anteriores en los cuales los substituyentes metilo, etilo, metoxilo, etoxilo o cloro están presentes en el anillo no eterocíclico de tetrahydroquinolina, de preferencia en posición 7 del núcleo de tetra-hidroquinolina.

30

Los colorantes azoicos insolubles adecuados como materiales de partida pueden también prepararse por otros medios, por ejemplo por condensación de una 6-nitrosotetra-
5 hidroquinolina con un aminotriazol o por copulación oxidativa de una hidrazona de triazol con tetrahydroquinolina.

Pueden prepararse también por diazoación y copulación de como por ejemplo, 3-amino-5-carboxitriazoles seguidos por decarboxilación.

La diazoación de un aminotriazol seguido por copulación es el método preferido.
10

Los colorantes de la presente invención pueden usarse para colorear materiales poliméricos por aplicación de un baño acuoso. Los colorantes de la presente invención proporcionan valiosas tonalidades brillantes de alta resistencia tintórea.
15

En particular los colorantes de la presente invención son valiosos para el teñido de materiales de poliacrilonitrilo y pueden aplicarse a materiales de poliacrilonitrilo a partir de baños de teñidos ácidos, neutros o levemente alcalinos (por ejemplo pH de 3-8) a temperaturas entre
20 40-120°C y de preferencia entre 80-120°C o por técnicas de estampado usando pastas de estampado espesantes. Se obtienen teñidos de un rojo a un azul rojizo brillante de excelentes propiedades de fijación al lavado, transpiración, plisado por
25 vapor y a la luz.

Los colorantes de la presente invención tienen una excelente fijación a la luz y son superiores en este sentido a los colorantes comerciales de tonalidades similares tales como magenta. Los colorantes preferidos de la presente invención en particular tienen regímenes moderados de teñido
30

que proporcionan compatibilidad al teñido con colorantes comerciales conocidos tales como por ejemplo Basic Yellow 28, Basic Red 40 y Basic Blue 41 enumerados en el Índice de Color.

5 Los colorantes de la invención pueden también aplicarse por procedimientos de estampado de transferencia en húmedo, en los cuales por ejemplo un soporte, tal como papel, es estampado con una tinta que contiene al colorante, el soporte estampado se coloca en contacto con el material textil y todo el conjunto se somete luego a calor y presión bajo condiciones húmedas para transferir el colorante al material textil.

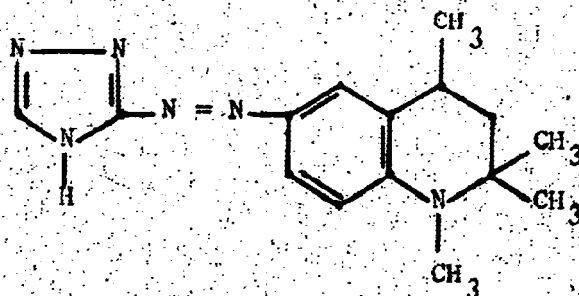
10 La invención se ilustra pero no se limita mediante los siguiente ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario. Cuando las partes por volumen se indican, la relación de peso volumen es la relación de gramo a mililitro.

EJEMPLO 1

20 0,84 partes de 3-amino-1,2,4-triazol se disuelven en una mezcla de 4 partes (volumen) de agua y 1,1 parte (volumen) de ácido sulfúrico concentrado. Se agregan 4 partes (volumen) de ácido acético glacial y se enfría la solución por debajo de 5°C. Se diazotiza el aminotriazol agregando 2,1 partes (volumen) de solución de nitrito de sodio 5N a 25 gotas con agitación a 0-5°C. Después de agitar a 5°C durante 4 hr más, se destruye el exceso de nitrito por adición de solución de ácido sulfámico.

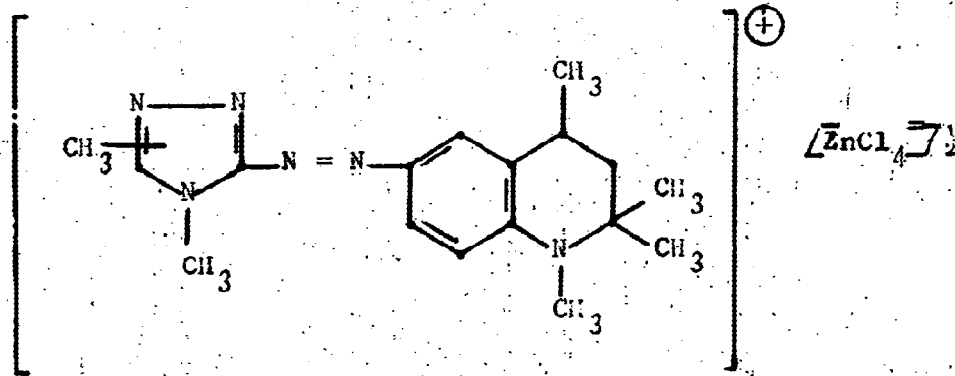
30 Se disuelven 1,89 partes de N-metil-2,2,4-trimetil-tetrahydroquinolina en 150 partes de agua (volumen) que contienen 15 partes de ácido clorhídrico concentrado (volumen).

Se enfría la solución por debajo de 5°C y se agrega la solución diazo en 5 min con agitación a temperatura de 5-10°C. La acidez a papel Rojo Congo se destruye por adición de acetato de sodio, y el colorante naranja resultante se filtra, se lava con agua y se seca. Se obtienen 2,25 partes de colorante naranja de la estructura:



Se agregan 1,88 partes del colorante anterior a 30 partes de ácido acético que contiene 0,7 partes de óxido de magnesio. Se eleva la temperatura a 55-60°C y se agregan gota a gota 5 partes de sulfato de dimetilo con agitación. Se continúa la cuaternización durante 2 hr más a 60-70°C con agitación, antes de enfriar los reactivos y sumergidos en 150 partes de agua. La solución acuosa se calienta a 70-80°C se agregan 2 partes de "hyflo" supercel y se tamiza la solución a través de un lecho de "hyflo" supercel. Después de enfriamiento, se eliminan los vestigios de tinte por extracción con éter dietílico, y se aísla el colorante catiónico por adición de 3 partes de solución de cloruro de cinc acuoso al 100% y salificación al 10%. El colorante separado está en forma pegajosa. Se elimina luego los licores sobrenadantes, y se deja solidificar el colorante por reposo a temperatura ambiente. Se obtienen 2,35 partes de colorante catiónico que tinte poliacrilonitrilo en tonalidades rojo azula-

das a partir de un baño de teñido levemente ácido con excelentes propiedades de fijación



EJEMPLO 2

15

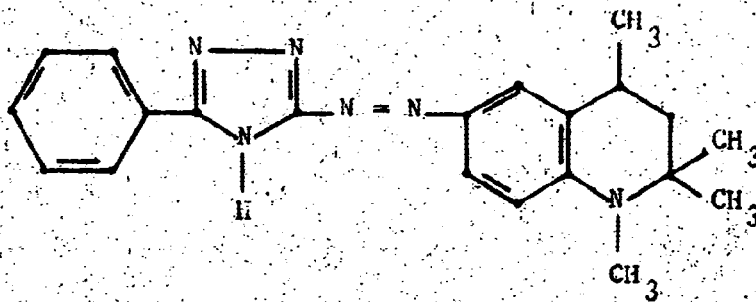
Se suspenden 1,6 partes de 3-amino-5-fenil-1,2,4-triacina en una mezcla de 8 partes (volumen) de agua y 2,2 partes (volumen) de ácido sulfúrico concentrado. La suspensión blanca se enfría, se agregan 8 partes (volumen) de ácido acético glacial, y se enfría la suspensión por debajo de 5°C. Se agregan 2,1 partes (volumen) de solución de nitrito de sodio 5N a gotas con agitación a 0-5°C para efectuar la diazoación. Después de agitar la solución diazo castaño oscuro resultante durante 3 hr más a 0-5°C, se destruye el exceso de nitrito por adición de solución de ácido sulfámico.

20

25

Se disuelven 1,89 partes de N-metil-2,2,4-trimetiltetrahydroquinolina en 150 partes de agua que contiene 15 partes (volumen) de ácido clorhídrico concentrado. El baño de copulación se enfría por debajo de 5°C y la solución diazo anterior se agrega en 5 min con agitación < 5°C. Se elimina el exceso de acidez en papel rojo congo de ensayo por adición de acetato de sodio y se filtra el colorante naranja, se lava con agua y se seca. Se obtienen 2,2 partes de colorante de fórmula:

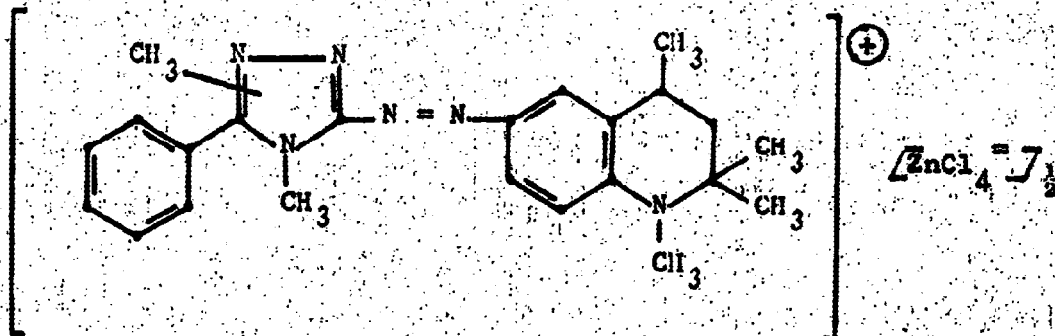
30



10. Se agitan 1,8 partes de colorante anterior en 30 partes de ácido acético glacial que contiene 0,3 partes de óxido de magnesio. Después de calentar a 60°C, se agregan a gotas 1,86 partes de sulfato de dimetilo con agitación y se continúa la cuaternización durante 5 hr más a 50-60°C. Se enfría luego los reactivos, se sumergen en 150 partes de agua y se calientan a 70-80°C. La solución acuosa caliente se tamiza luego a través de un lecho de "hyflo" supercel, se enfría y el colorante catiónica se aísla agregándole 3 partes de solución de cloruro de cinc al 100% y salificación al 10%.

15.

1,1 partes de colorante de la estructura:



25. se obtiene lo cual tiñe fibras de poliacrilonitrilo a partir de un baño de teñido débilmente ácido en tonalidades de rojo-violeta brillante con excelentes propiedades de fijación.

EJEMPLO 3

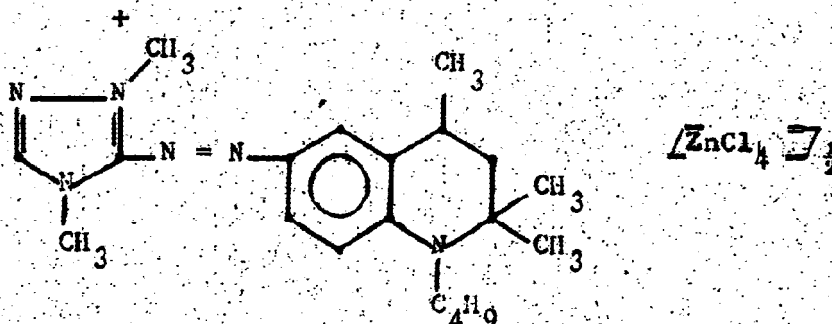
0,84 partes de 3-amino-1,2,4-triazol se disuelven en una mezcla de 4 partes de volumen de agua y 1,1 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado. Se agregan luego 4 partes de ácido acético glacial por volumen y la solución de amina se enfría por debajo de 5°C. El aminotriazol se diazotiza agregándole 2 partes por volumen de solución de nitrito de sodio 5N a gotas con agitación a 0-5°C, y agitándolo < 5°C durante 3 hr más.

Se disuelven 2,31 partes de N-n-butyl-2,2,4-trimetiltetrahydroquinolina en 150 partes de acetona y 100 partes de agua. Se agrega una parte de urea, y el baño de copulación se enfría por debajo de 5°C. La solución diazo anterior se agrega luego al baño de copulación con agitación a 0-5°C. Después de agitación durante 15 min más, se neutraliza la acidez del papel Rojo Congo con acetato de sodio, manteniendo la temperatura por debajo de 5°C todo el tiempo. Después de agitar durante 60 min más se diluye el baño por adición de 200 partes de agua, y se filtra el baño de la base de teñido amarilla resultante, se lava con agua y se seca, para dar 2,76 partes de base de teñido.

2,15 partes de esta base se disuelven en 30 partes de ácido acético glacial que contiene 0,7 partes de óxido de magnesio. Se agregan a gotas 5 partes de sulfato de dimetilo con agitación a 60°C, y se completa la cuaternización en 90 min por agitación a 80-85°C. Se enfría luego los reactivos, se sumergen en 400 partes de agua, se agrega una parte de "Hyflo" Supercel, y se tamiza la solución de colorante catiónico a través de un lecho de "Hyflo" Supercel.

El colorante catiónico se aísla por adición de 3

partes por volumen de solución de cloruro de cinc al 100% y salificación a 20%. Se obtienen 2,0 partes de colorante de la fórmula:



el cual tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades de brillante color violeta rojizo a partir de un baño debilmente ácido, teniendo el teñido excelentes propiedades de fijación.

15 Pueden prepararse colorantes similares reemplazando la 1-butil-2,2,4-trimetil THQ en el ejemplo precedente por el peso apropiado del componente de copulación indicado en la columna 2 de la tabla siguiente, y procediendo de la manera descrita en el Ejemplo anterior. La tonalidad del poliacrilonitrilo se indica en la columna 3 de la tabla.

20

Ejemplo	Componente de Copulación	Tonalidad del Poliacrilonitrilo
4	N-propil-2,2,4-trimetil THQ	violeta rojizo
5	N-pentil-2,2,4-trimetil THQ	"
6	N-hexil-2,2,4-trimetil THQ	"
7	N-butil-2,2,4,7-tetrametil THQ	"
8	N-butil-2,2,4-trimetil-7-metoxi THQ	rojo azulado
9	N-butil-2,2,4-trimetil-7-cloro-THQ	"

25

30

10	N-bencil-2,2,4-trimetil THQ	rojo azulado	
11	N-(2-feniletíl)-2,2,4-trimetil THQ	violeta rojizo	
12	N-(butoxicarboniletíl)-2,2,4-trimetil THQ	rojo azulado	
5	13	N-(benciloxicarboniletíl)-2,2,4-trimetil THQ	"
	14	N-butíl-2,2,4-trimetil-7-etil mTHQ	violeta rojizo

EJEMPLO 15

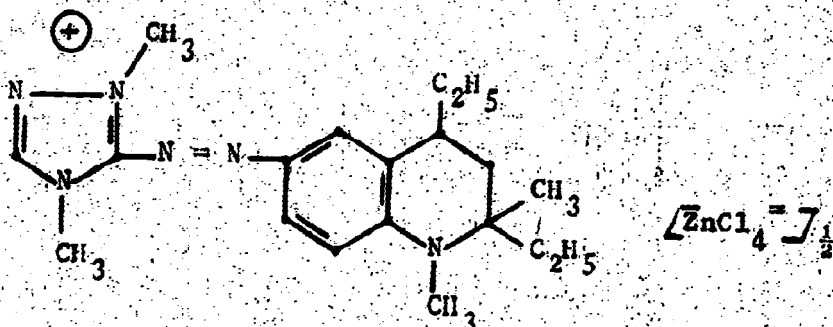
10 Se disuelven 0,84 partes de 3-amino-1,2,4-triazol en una mezcla de 4 partes por volumen de agua y 1,1 parte por volumen de H_2SO_4 , concentrado, se agregan 4 partes por volumen de ácido acético glacial, y se enfría la solución de amina por debajo de $5^\circ C$. Se diazotiza el aminotriazol agregándole
15 2 partes por volumen de solución de nitrito de sodio 5N a gotas con agitación a $0-5^\circ C$ y agitación a $25^\circ C$ durante 3 hr más.

Se disuelven 2,17 partes de N-metil-2-metil-2,4-dietil THQ en 100 partes de agua que contiene 10 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se agrega una parte de urea, y
20 luego se enfría el baño de copulación por debajo de $5^\circ C$. Se agrega luego la solución diazo anterior al baño de copulación con agitación a $0-5^\circ C$. Después de agitación durante 15 min más se neutraliza la acidez en papel Rojo Congo por adición de acetato de sodio, se agita el baño de copulación
25 durante 60 min más, y se filtra el colorante, se lava con agua y se seca. Se obtienen 2,2 partes de teñido.

Se disuelven 2,05 partes de la base de teñido anterior en 30 partes de ácido acético glacial que contiene 0,7 partes de óxido de magnesio, y se agregan a gota 5,0 partes
30 de sulfato de dimetilo con agitación a $60^\circ C$ y se completa la

cuaternización por agitación a 85-90°C durante 2 hr más. La solución de ácido acético se enfría luego se sumerge en 300 partes de agua, 1 parte de "hyflo" supercel es agregada al mismo y se tamiza la solución de colorante a través de un lecho de "hyflo" supercel.

Se aísla el colorante catiónico por adición de 3 partes en volumen de solución de cloruro de cinc acuoso al 100% y salificación al 20%. Se obtiene un colorante de la fórmula:



que tiñe por fibra de poliacrilonitrilo en tonalidades violeta rojizo brillante a partir de una base de teñido débilmente ácida. El teñido exhibe excelentes propiedades de fijación.

EJEMPLO 16

Se diazotizan 0,84 partes de 3-amino-1,2,4-triazol tal como se ha descrito en el ejemplo anterior.

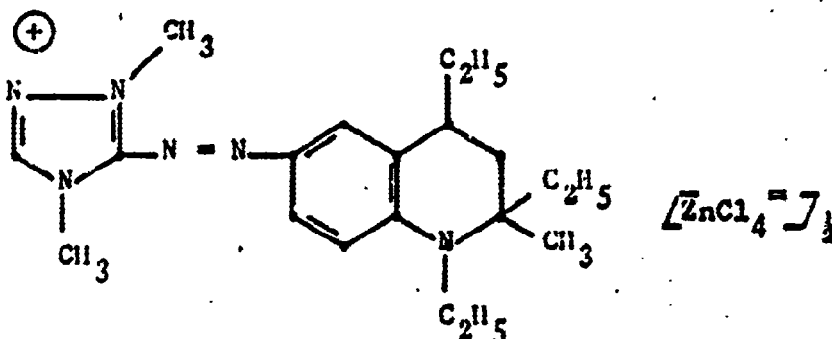
Se disuelven 2,31 partes de N-etil-2,4-diethyl-2-metil THQ en 150 partes de acetona y 150 partes de agua. Se agrega 1 parte de urea, y el baño de copulación se enfría por debajo de 5°C. La solución diazo anterior se agrega con agitación a 0-5°C y después de 15 min se neutraliza la acidez en papel Rojo Congo por adición de acetato de sodio. Se diluye luego el baño por adición de 200 partes de agua y se



se filtra el colorante y se seca. Se obtienen 2,4 partes de base de tñido amarilla.

2,16 partes de esta base de tñido se disuelven en 30 partes de ácido acético glacial que contiene 0,7 partes de óxido de magnesio. Se agrgan 5 partes de sulfato de dime-
 5 tilo gota a gota con agitación a 60°C, y la cuaternización continúa durante 2 hr más a 85-90°C cuando se enfrían los reactivos y se sumergen en 300 partes de agua. Se agrega una parte de "hyflo" Supercel y se tamiza la solución de coloran-
 10 te catiónico a través de un lecho de "hyflo" supercel.

Se aísla el colorante catiónico por adición de 3 partes por volumen de solución al 100% de $ZnCl_2$ y salificación al 20%. Se obtiene un colorante de la fórmula:



que tñe fibras de poliacrilonitrilo en brillantes tonalida-
 des de rojo violeta a partir de un baño de tñido debilmente
 ácido, y cuyos materiales tñidos exhiben excelente propieda-
 des de fijación.

25

EJEMPLO 17

Se disuelven 0,84 partes de 3-amino-1,2,4-triazol en una mezcla de 8,5 partes de ácido acético y 5,5 partes de agua. Se agrega una parte de ácido sulfúrico concentrado, y se enfria la solución de triazol por debajo de 0°C. Se disuel-

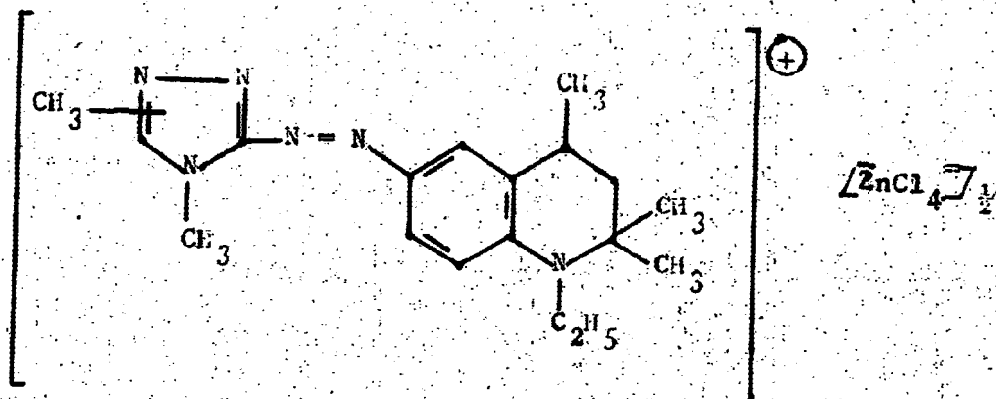
30

ven 0,71 partes de nitrito de sodio en 14 partes de ácido sulfúrico concentrado y se agregan gota a gota con agitación a 0-5°C, y se continúa la diazoación por agitación a 0-5°C durante 60 min más. Se destruye el exceso de nitrito por adición de un poco de urea.

Se agregan luego lentamente 2,03 partes de N-etil-2,2,4-trimetilTHQ en 20 partes de ácido acético a la solución diazo anterior con agitación vigorosa a 0-5°C. Después de 30 min más, se neutraliza lentamente la copulación por adición gradual de 12 partes de acetato de amonio, manteniendo la temperatura por debajo de 5°C todo el tiempo. Después de 60 min más de agitación a 0-5°C, se sumerge la masa de reacción en 200 partes de agua, y se filtra el sólido amarillo resultante, se lo lava con agua y se seca.

Se disuelven 1,98 partes de este base de teñido en 30 partes de ácido acético glacial que contiene 0,7 partes de óxido de magnesio. Se agrega luego gota a gota 5 partes de sulfato de dimetilo con agitación a 60-70°C y continuó la cuaternización con agitación a 85-90°C hasta completarse.

Después de enfriamiento, los licores de cuaternización se sumergen en 300 partes de agua, se agrega una parte de "hyflo" Supercel, y la solución acuosa ácida de colorante catiónico se tamiza a través de "hyflo" Supercel para eliminar las sales inorgánicas. Se aísla el colorante en forma de tetraclorocincato de manera convencional, y tiene la estructura.



10 Tíne al poliacrilonitrilo en tonalidades rojo-violeta brillante a partir de una base de teñido debilmente ácida, y los materiales teñidos tienen excelentes propiedades de fijación.

15 En el ejemplo anterior, se reemplaza el sulfato de dimetilo por cantidades equivalentes de ya sea sulfato de dietilo, sulfato de dibutilo, sulfonato de etil p-tolueno o sulfonato de metil p-tolueno y se obtienen colorantes rojo-violeta similares.

20 Otros ejemplos de colorantes que tiñen poliacrilonitrilo en tonalidades rojo azulado y rojo-violeta se obtienen reemplazando el componente copulador N-etil-1,2-dietil-2-metil THQ usado en el Ejemplo 17 por la cantidad apropiada del componente copulador indicado más abajo en la columna 2. Sus tonalidades sobre poliacrilonitrilo se dan en la tercera columna.

Ejemplo	Componente de Copulación	Tonalidad de Acrílicos
	18 N-metil-2,4-dipropil-2-metil THQ	violeta rojizo
	19 N-etil-2,4-dipropil-2-metil THQ	"
5	20 N-metil-2,4-dibutil-2-metil THQ	"
	21 N-etil-2,4-dibutil-2-metil THQ	"
	22 N-propil-2,4-dietyl-2-metil THQ	"
	23 N-metil-2,4-dietyl-2,7-dimetil THQ	"
	24 N-metil-2,4-dietyl-2-metil-7-metoxi THQ	rojo-azulado
10	25 N-metil-2,4-dietyl-2-metil-7-cloro THQ	"
	26 N-etil-2,4-dietyl-2,7-dimetil THQ	violeta rojizo
	27 N-etil-2,4-dietyl-2-metil THQ	"
	28 N-etil-2,4-dipropil-2-metil THQ	"
15	29 N-etil-2,4-dibutil-2-metil THQ	"
	30 N-propil-2,4-dietyl-2,7-dimetil THQ	"
	31 N-butil-2,4-dietyl-2-metil THQ	"
	32 N-butil-2,2,4-trimetil THQ	"
	33 N-butil-2,2,4,7-tetrametil THQ	"
20	34 N-alil-2,2,4-trimetil THQ	rojo-azulado
	35 N-isopropil-2,2,4-trimetil THQ	violeta rojizo
	36 N-ciclohexil-2,2,4-trimetil THQ	"
	37 N-(2-cloroetil)-2,2,4-trimetil THQ	"
25	38 N-(2-cianoetil)-2,2,4-trimetil THQ	rojo-azulado
	39 N-(4-clorobencil)-2,2,4-trimetil THQ	"
	40 N-(4-metilbencil)-2,2,4-trimetil THQ	"
	41 N-(4-metoxibencil)-2,2,4-trimetil THQ	"
30	42 N-(2-clorobencil)-2,2,4-trimetil THQ	"

	43	N-(2-hidroxietyl)-2,2,4-trimetil THQ	violeta rojizo
	44	N-(2-bromoetyl)-2,2,4-trimetil THQ	"
5	45	N-(2-metoxietyl)-2,2,4-trimetil THQ	"
	46	N-(2-acetoxietyl)-2,2,4-trimetil THQ	rojo azulado
	47	N-(2-hidroxiopropil)-2,2,4-trimetil THQ	violeta rojizo
10	48	N-(2-hidroxiutil)-2,2,4-trimetil THQ	"
	49	N-(2-hidroxi-3-metoxiopropil)-2,2,4-trimetil THQ	"
	50	N-(2-hidroxi-3-etoxiopropil)-2,2,4-trimetil THQ	"
15	51	N-(2-hidroxi-3-aliloxiopropil)-2,2,4-trimetil THQ	"
	52	N-(2-hidroxi-3-fenoxiopropil)-2,2,4-trimetil THQ	"
	53	N-(2-hidroxi-2-feniletilyl)-2,2,4-trimetil THQ	"
	54	N-(2-n-pentiloxietyl)-2,2,4-trimetil THQ	"
20	55	N-(2-n-butiloxietyl)-2,2,4-trimetil THQ	"
	56	N-(2-t-butiloxietyl)-2,2,4-trimetil THQ	"
	57	N-(2-benzoiloxietyl)-2,2,4-trimetil THQ	rojo azulado
25	58	N-(2-metilcarboniletilyl)-2,2,4-trimetil THQ	"
	59	N-(2-metoxicarboniletilyl)-2,2,4-trimetil THQ	"
	60	N-(2-fenoxietyl)-2,2,4-trimetil THQ	violeta rojizo
30	61	N-2-(2-feniletiloxi)etyl-2,2,4-trimetil THQ	"

	62	N-2-(3-fenilpropoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	violeta rojizo
	63	N-2-(2-feniloxietiloksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	64	N-2-(p-clorofenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
5	65	N-2-(clorobenciloksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	66	N-2(o-clorofenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	67	N-2(p-metilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
10	68	N-2(o-metilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	69	N-2(p-etilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	70	N-2(o-etilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
15	71	N-2(m-metilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	72	N-2(p-ciclohexilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	73	N-2(o-isopropiloxifenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	74	N-2(2-naftoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
20	75	N-2(o,p-diclorofenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	76	N-2(p-fenilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	77	N-2(o-bencilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
25	78	N-2(p-bencilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	79	N-2(l-t-butilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	80	N-2(feniltio)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
	81	N-2(pentaclorofeniltio)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
30	82	N-2(l-cloro-m-metilfenoksi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"

83	N-2-(p-metoxifenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ	violeta ro- jizo
84	N-2-(3,5-dimetilfenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
85	N-2-(3,5-dimetil-4-clorofenoxi)etil-2,2,4-trimetil-THQ	"
86	N-2-(o-isopropilfenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
87	N-2-(p-(2-fenilisopropil)fenoxi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
88	N-2(1,2,3,4-tetrahidronaft-6-oxi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
89	N-2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-1-oxi)etil-2,2,4-trimetil THQ	"
90	N-etil-5,7-dimetil-2,2,4-trimetil THQ	"
91	N-etil-5,8-dicloro-2,2,4-trimetil THQ	"
92	N-etil-2,2,4-trimetil-7-etil THQ	"
93	N-etil-2,2,4-trimetil-7-etoxi THQ	rojo-azulado
94	N-etil-2,2,4-trimetil-7-bromo THQ	"

Si en los ejemplos anteriores 3-94, el 3-amino-1,2,4-triazol se reemplaza por una cantidad equivalente de los siguientes aminotriazoles, se obtienen colorantes similares que tienen similares propiedades de teñido:

3-amino-5-metil-1,2,4-triazol

3-amino-5-etil-1,2,4-triazol

3-amino-5-propil-1,2,4-triazol

3-amino-5-butil-1,2,4-triazol

3-amino-5-fenil-1,2,4-triazol

3-amino-5-(p-nitrofenil)-1,2,4-triazol

3-amino-5-(m-tolil)1,2,4-triazol

3-amino-5-ciclohexil-1,2,4-triazol

3-amino-5-(2-tienil)-1,2,4-triazol

3-amino-5-bencil-1,2,4-triazol

3-amino-5-(p-clorofenil)-1,2,4-triazol

3-amino-5-(p-metoxifenil)-1,2,4-triazol

3-amino-5-metoxicarbonil-1,2,4-triazol

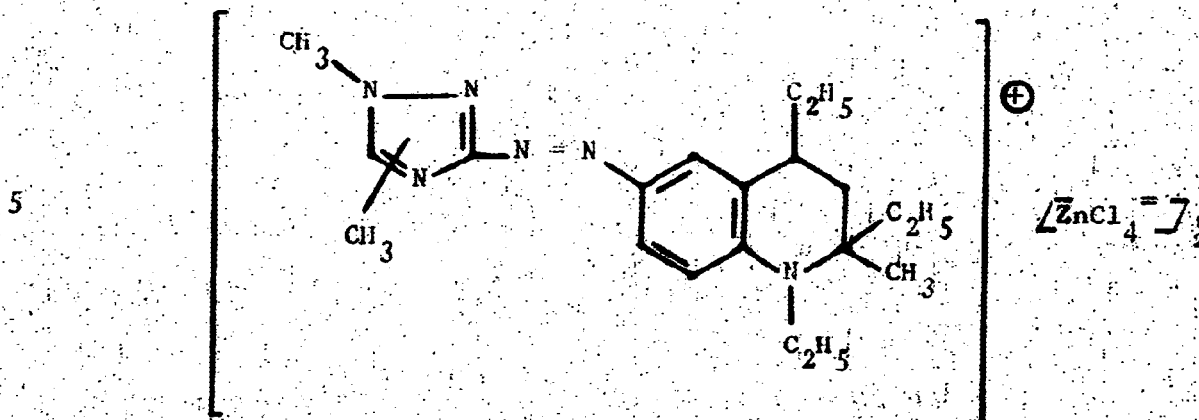
EJEMPLO 95

5 Se disuelven 0,98 partes de 1-metil-3-amino-1,2,
4-triazol en una mezcla de 8,5 partes de ácido acético gla-
cial y 5,5 partes de agua. Se agrega una parte de ácido sul-
fúrico concentrado, y se enfría la solución de aminotriazol
10 por debajo de 0°C. Se disuelven 0,71 partes de nitrito de so-
dio en 14 partes de ácido sulfúrico concentrado y se agrega
gota a gota con agitación < 0°C, y se continúa la diazotiza-
ción con agitación a 0-5°C durante 60 min más. Se destruye
el exceso de nitrito por adición de ácido sulfúrico.

15 Se agrega luego lentamente 2,31 partes de N-etil-
2,4-dietil-2-metil THQ disuelto en 20 partes de ácido acéti-
co glacial a la solución diazo, con agitación vigorosa a 0°C.
Después de agitación durante 30 min más, la copulación es len-
tamente neutralizada por adición gradual de 12 partes de ace-
20 tato de amonio, manteniendo la temperatura por debajo de 5°C
todo el tiempo. Después de 90 min más de agitación a 0-5°C,
se sumerge la masa de reacción en 200 partes de agua, y la
base de teñido resultante se filtra, se lava con agua y se
seca.

25 Se disuelven 2,15 partes de la base de teñido ante-
rior en 30 partes de ácido acético glacial que contiene 0,7
partes de óxido de magnesio. Se agregan 1,7 partes de sulfa-
to de dimetilo con agitación a 85-90°C, y se continúa la cua-
ternización hasta completarse. Se aísla el colorante catióni-
co resultante tal como se describe en el Ejemplo 17 y que tie-
30

ne la fórmula:



10 Tiñe poliacrilonitrilo en tonalidades rojo azuladas a partir de un baño de teñido débilmente ácido, teniendo los materiales teñidos resultantes excelentes propiedades de fijación. Pueden obtenerse similares colorantes si el dimetilsulfato usado en el ejemplo anterior se reemplaza por una cantidad apropiada de di-otilsulfato, etil p-toluensulfonato o bencil cloruro.

15

 Si en el ejemplo anterior, se reemplaza el 1-metil-3-amino-1,2,4-triazol por una cantidad apropiada de los siguientes 3-aminotriazoles, los colorantes catiónicos resultantes tienen propiedades similares:

20

- 1-etil-3-amino-1,2,4-triazol
- 1-bencil-3-amino-1,2,4-triazol
- 1-fenil-3-amino-1,2,4-triazol
- 1-bencil-5-metil-3-amino-1,2,4-triazol
- 25 1,5-dimetil-3-amino-1,2,4-triazol
- 1-metil-5-bencil-3-amino-1,2,4-triazol
- 1-etil-5-fenil-3-amino-1,2,4-triazol
- 1,5-difenil-3-amino-1,2,4-triazol
- 1-fenil-5-metil-3-amino-1,2,4-triazol
- 30 1-bencil-4-fenil-3-amino-1,2,4-triazol

1,5-dibencil-3-amino-1,2,4-triazol

Además, si se usan los 3-aminotriazoles precedentes con cualquiera de los componente de copulación THQ antes mencionados de acuerdo con el método descripto en el ejemplo anterior, se obtienen colorantes similares con similares propiedades de teñido.

EJEMPLO 96

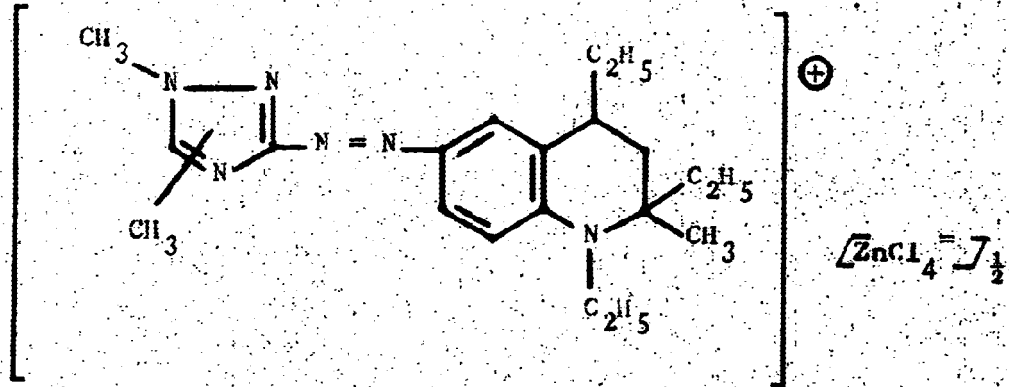
2,98 partes del baño de teñido cuya preparación se describe en el Ejemplo 17 se disuelven en 30 partes de dimetilformamida, y se agregan 5 partes de dimetilsulfato gota a gota con agitación a 85-90°C. Se continúa la cuaternización por agitación a 85-90°C hasta completarse, cuando los licores están sumergidos en 200 partes de agua. Se aísla el colorante de manera convencional en forma de tetraclorocincato como se describe en el Ejemplo 17, y tiene similares tonalidades y propiedades de teñido.

Si el dimetilsulfato usado en el ejemplo anterior se reemplaza por las cantidades apropiadas de dietilsulfato, dipropil sulfato, dibutil sulfato, etil-p-toluensulfonato o bencilcloruro, se obtiene colorantes similares.

EJEMPLO 97

3,4 partes de la base de teñido formada a partir de 1-metil-3-amino-1,2,4-triazol y Metil-2,4-dietil-2-metil THQ se disuelven en 30 partes de dimetilformamida, y se agregan gota a gota 2,5 partes de dimetilsulfato con agitación a 90-95°C. Se continúa la cuaternización a esta temperatura hasta completarse, cuando los licores están sumergidos en 200 partes de agua, y el colorante se aísla en forma de tetraclorocincato de manera convencional por adición de cloruro de sodio seguido por cloruro de cinc. El colorante obtenido

tiene la fórmula:

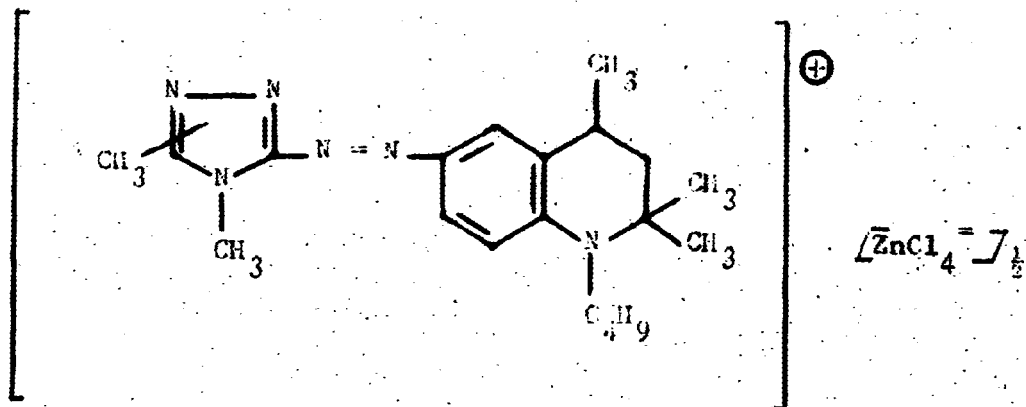


10 y tiñe poliacrilonitrilo a partir de un baño de teñido debilmente ácido en tonalidades rojoazuladas brillantes, y estos teñidos exhiben excelentes propiedades de fijación.

15 Si el dimetilsulfato es usado en el ejemplo anterior se reemplaza por una cantidad apropiada de dietilsulfato, dipropilsulfato, dibutilsulfato o etil p-toluensulfonato se obtienen similares colorantes.

EJEMPLO 98

20 3,3 partes de la base de teñido formado a partir de 3-amino-1,2,4-triazol y N-n-butyl-2,2,4-trimetil THQ se agitan bajo reflujo con 7,5 partes de dimetilsulfato en 50 partes de cloroformo. Cuando se completa la cuaternización se elimina el cloroformo por destilación. El colorante catiónico obtenido como metosulfato se disuelve en 200 partes de
25 agua, se tamiza y se aísla de manera convencional en forma de tetraclorocincato. Tiene la estructura:



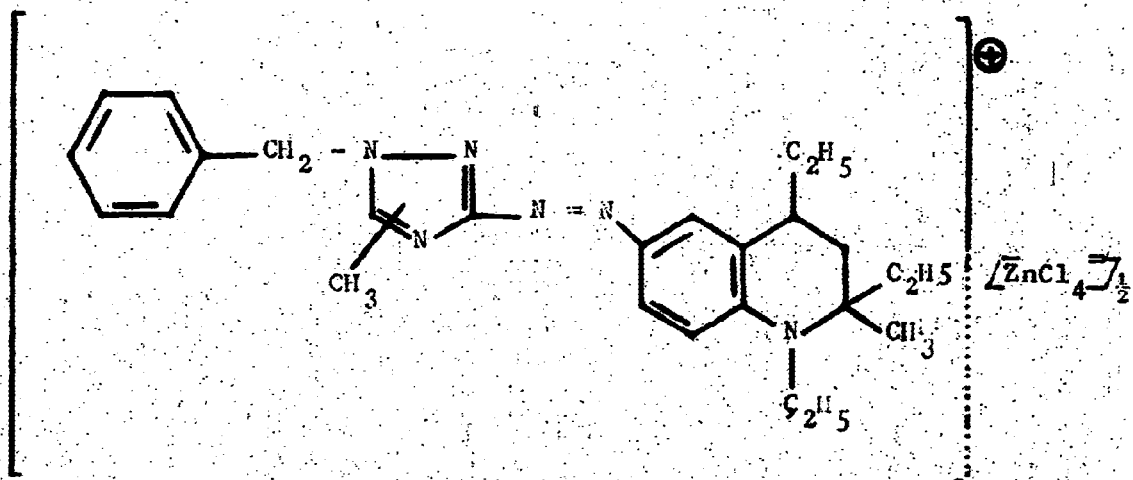
10 y tiñe poliacrilonitrilo a partir de un baño de tñido debilmente ácido en tonalidades violeta rojizo brillante y estos teñidos tienen excelentes propiedades de fijación.

15 Si el dimetilsulfato usado en el ejemplo anterior se reemplaza por un peso equivalente de dietilsulfato, dibutilsulfato, etil-p-toluensulfonato, bencil cloruro, alilbromuro, cloropropionitrilo, bromo propionamida o bromo hidrina, se obtienen colorantes similares.

20 Si el cloroformo usado en el ejemplo anterior se reemplaza por un volumen equivalente de benceno, tolueno, xileno, nitrobenceno, acetona, tetracloruro de carbono, tetracloroetano, percloroetileno, acetonitrilo o 2-etoxietanol se obtienen colorantes similares.

EJEMPLO 99

25 4,1 parte de la base de tñido obtenida a partir de diazoación de 1-bencil-3-amino-1,2,4-triazol y copulación sobre N-etil-2,4-dietil-2-metil THQ se agitan bajo reflujo con 2,5 partes de sulfato de dimetilo en 50 partes de cloroformo. Cuando se completa la cuaternización, se separa el cloroformo por destilación, y el colorante catiónico se disuelve en 200 partes de agua, se tamiza y el colorante aislado
30 de manera convencional es tetraclorocincato. Tiene la estruc-

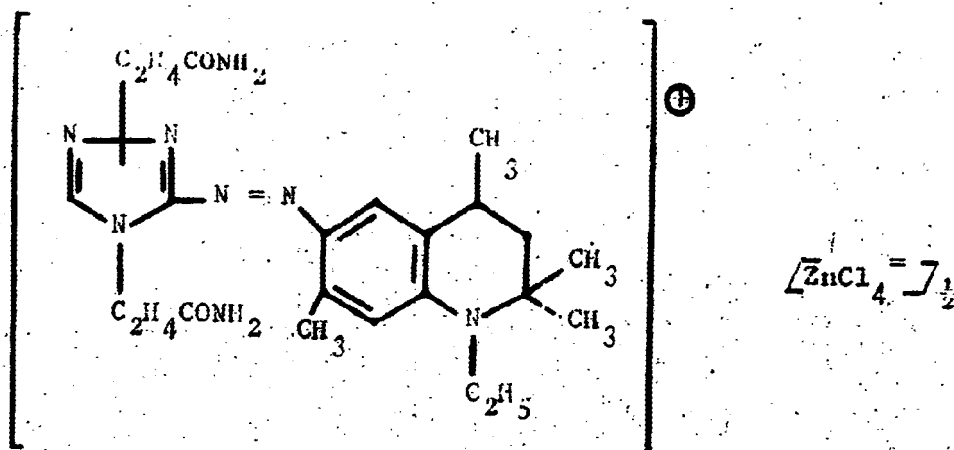


Tiñe poliacrilonitrilo en brillantes tonalidades rojo azuladas a partir de un baño de teñido débilmente ácido.

EJEMPLO 100

15 3,1 partes de la base de teñido obtenida por diazotación de 3-amino-1,2,4-triazol y copulación con N-etil-2,2,4,7-tetrametil THQ se disuelven en 20 partes de ácido acético glacial y 2,0 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se agregan gota a gota 14,4 partes de acrilamida con agitación

20 a 60-65°C, y la mezcla de reacción se agita a 85-90°C hasta que se completa la cuaternización. La mezcla de reacción se sumerge luego en 200 partes de agua, se tamiza y se aísla el colorante catiónico en forma de tetraclorocincato de modo convencional. Tiene la estructura:

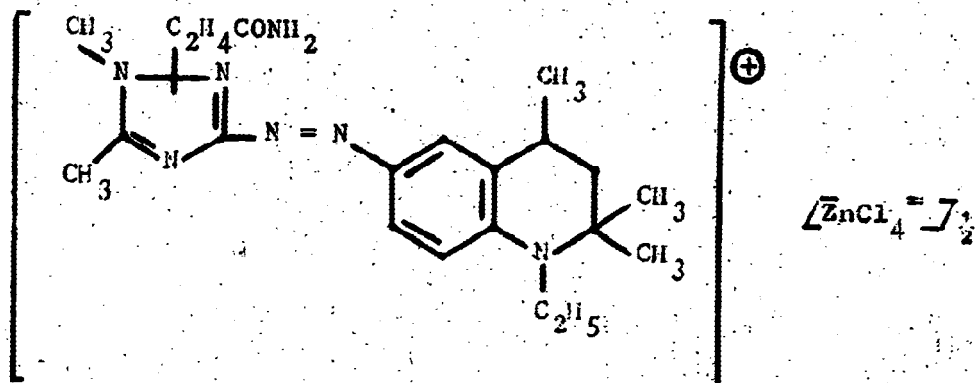


10 y tiñe poliacrilonitrilo a partir de un baño de teñido debilmente ácido en brillantes tonalidades rojo azulado de cuyos teñidos se exhiben buenas propiedades de fijación.

EJEMPLO 101

15 3,3 partes de la base de teñido obtenida por diazotación de 1,5-dimetil-3-amino-1,2,4-triazol y copulación con N-etil-2,2,4-trimetil THQ se disuelven en 20 partes de ácido acético glacial y 1,1 parte de ácido clorhídrico. Se agregan gota a gota 7,2 partes de acrilamida con agitación a 65-70°C, y se agita la cuaternización a 85-90°C hasta que se completa.

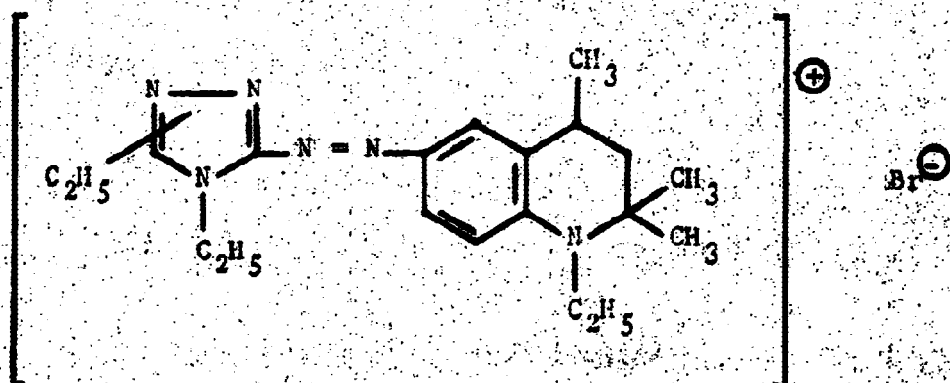
20 Se enfrían luego los reactivos, se sumergen en 200 partes de agua y se aísla el colorante de manera convencional en forma de tetraclorocincato. Tiene la estructura:



Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en brillantes tonalidades rojo azulado, y estos teñidos exhiben buenas propiedades de fijación.

EJEMPLO 102

5 2,98 partes de la base de teñido cuya preparación se describe en el Ejemplo 17 se disuelven en 20 partes de etanol y se calienta bajo presión con 0,5 partes de bromuro de etilo durante 4 hr a 100-110°C. Después de separación del etanol por destilación, se obtiene un colorante catiónico en
10 forma de bromuro de fórmula:

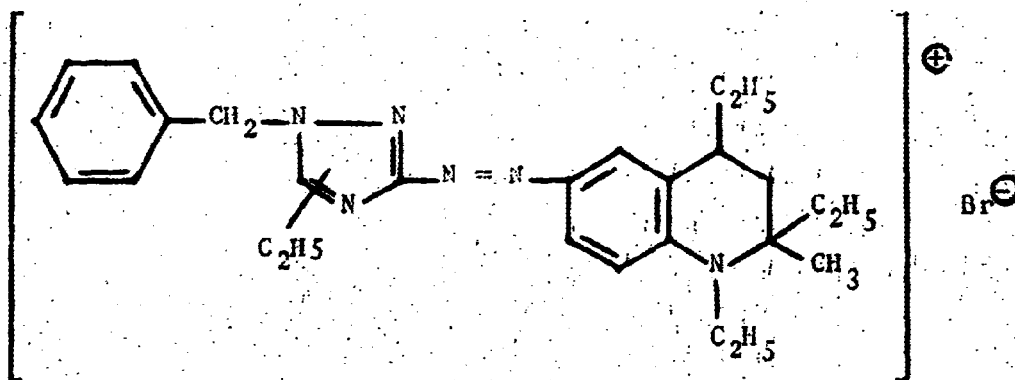


20 Puede disolverse en agua y aislarse en forma de tetraclorocincato. Tiñe poliacrilonitrilo a partir de un baño de teñido levemente ácido brillantes tonalidades violeta-rojizo, y los teñidos exhiben excelentes propiedades de fijación.

25 Se obtienen colorantes similares reemplazando el bromuro de etilo por cantidades equivalentes de bromuro de metilo, bromuro de propilo, bromuro de butilo, bromuro de alilo, bromuro de bencilo o sus correspondientes cloruros. También pueden obtenerse colorantes similares reemplazando
30 el bromuro de etilo por cantidades equivalentes de cloropropionitrilo, bromopropionamida o bromohidrina.

EJEMPLO 103

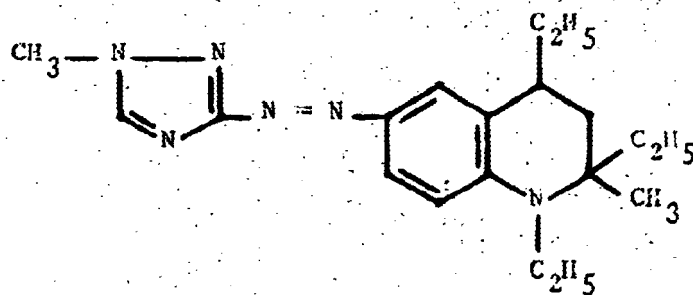
4,1 partes de la base de tinte descripta en el Ejemplo 58 se disuelven en 20 partes de etanol y se calientan bajo presión con 3,2 partes de bromuro de etilo durante 5 hr a 110-120°C. Después de eliminar el etanol por destilación, se obtiene un colorante catiónico de la fórmula:



Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en brillantes tonalidades rojo-azuladas a partir de un baño de tinte levemente ácido.

EJEMPLO 104

15 partes de la base de tinte de estructura:



se disuelven en 50 partes de ácido acético glacial. Se pasa óxido de etileno a través de esta solución con agitación a 80-85°C hasta completarse la cuaternización. Se sumergen luego los licores en 150 partes de agua y se aísla el colorante

catiónico de manera convencional en forma de tetraclorocinca-
to. Tíñe poliacrilonitrilo en brillantes tonalidades rojo-azu-
ladas a partir de una baño de teñido levemente ácido.

EJEMPLO 105

5 Se coloca material textil de poliacrilonitrilo en
un licor de teñido que comprende 0,15 g/lt del colorante des-
cripto en el Ejemplo 16, 0,75 g/lt de ácido acético acuoso al
30%, y 0,38 g/lt de acetato de sodio, y se tñe en un licor
10 en una relación de 40:1 elevando lentamente el hervor en 30
min y completando el agotamiento del baño de teñido por ebu-
llición durante 45 min más. Se enjuaga luego el material te-
ñido en agua caliente y se seca para dar una tonalidad rojo-
violeta brillante que exhibe excelentes propiedades de fija-
ción.

EJEMPLO 106

15 Se prepara una pasta de impresión a partir de 30
partes del colorante descrito en el Ejemplo 16, 50 partes
de etilentioglicol, 30 partes de ciclohexanol y 30 partes
de ácido acético acuoso al 30%. Después de diluir con 300 par-
20 tes de agua caliente, se agrega la solución a 500 partes de
goma arábiga y un espesante. Finalmente se agregan 30 partes
de nitrato de cinc a la pasta de estampado.

25 Se estampa el material textil de poliacrilonitrilo
con la pasta de impresión anterior y se somete a vapor duran-
te 20 min a 100-105°C. Después de lavar con agua caliente y
secar se obtiene un estampado en brillante rojo-violeta que
exhibe excelente propiedades de fijación.

EJEMPLO 107

30 Se coloca el material textil de tereftalato de po-
lietileno modificado con ácido en un baño de teñido acuoso a

20°C, que comprende 10 partes/lt de sulfato de sodio, 1 parte/lt de poliglicol éter de alcohol oleílico (50 moles óxido de etileno/mol de alcohol oleílico), 10 partes/lt de cloruro de dimetilbencildodecil amonio y 0,15 parte/lt del colorante descrito en el Ejemplo 16. Después de ajustar el pH a 4-5 con ácido acético, se tiñe el material textil en un licor a una relación de 40:1 elevando lentamente el hervor en 30 min, y manteniéndolo a esta temperatura durante 60 min. Después de enjuague y secado se obtiene una tonalidad rojo-violeta brillante.

EJEMPLO 16B

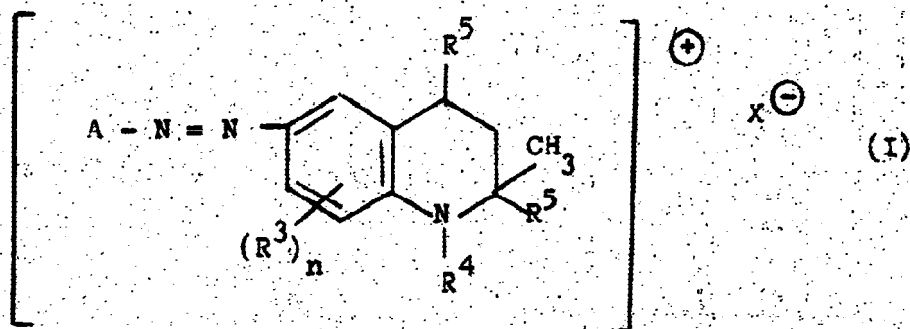
Se introduce material textil de poliamida modificada con ácido a 40°C en un baño de teñido acuoso que contiene 10 partes/lt de acetato de sodio, 2 partes/lt de poliglicol éter de alcohol oleílico (50 moles de óxido de etileno/mol de alcohol oleílico) y 0,3 partes del colorante descrito en el Ejemplo 16. Después de ajustar el pH a 4,5 con ácido acético, se tiñe el material textil en un licor en una relación de 40:1 elevando lentamente el hervor en 30 min y manteniendo la temperatura durante 60 min más. Después de enjuagar y secar, se obtiene un teñido rojo-violeta brillante.

N o t a

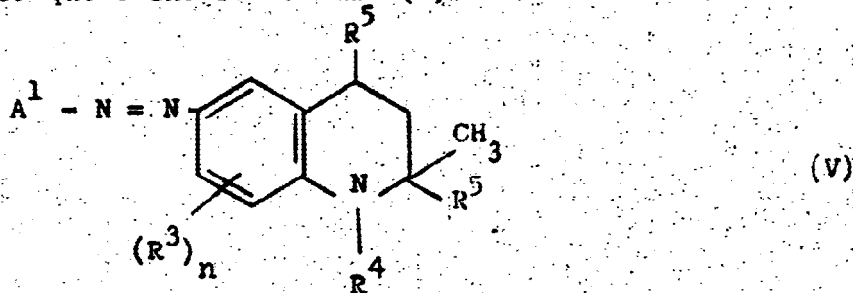
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a tres solicitudes de patentes presentadas en Inglaterra con los números y fechas siguientes: 53550/74 de 11 de diciembre de 1.974; 11639/75 de 20 de marzo de 1.975 y

23164/75 de 27 de mayo de 1.975; acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para preparar colorantes azoicos, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos, libres de grupos ácido carboxílico y ácido sulfónico, que tienen la fórmula I:



15 donde S es un triazol cuaternizado, R³ es un sustituyente no ionogénico, n es 0, 1, 2 ó 3, R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo, alqueno, cicloalquilo, o eralquilo opcionalmente sustituido, R⁵ es un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y X es un anión; caracterizado porque comprende alquilar un compuesto que tiene la fórmula (V).



25 donde R³, R⁴, R⁵ y n son como se han definido anteriormente y A¹ es un triazol que tiene por lo menos un átomo de nitrógeno insustituido.

2.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 44 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 DIC. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y BODRI
D. P. Firmado: L. Gesta Fernández

