

443401

Patente de Invención

ICI CASE Dd.27495/27682-Spain.

Int. Cl.:
C9B

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.

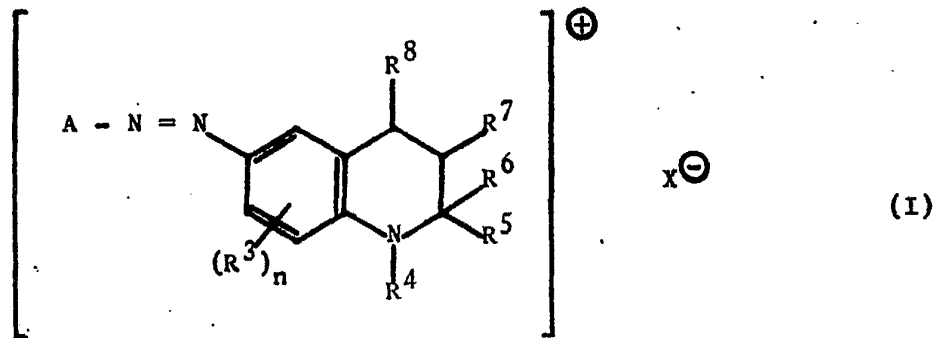
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos colorantes azoicos solubles en agua, útiles para la coloración de materiales poliméricos sinté-

5 ticos 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 poliésteres modificados con ácido.

Así pues, de acuerdo con la presente invención se proveen nuevos colorantes azoicos libres de grupos de ácido carboxílico y ácido sulfónico que tienen la fórmula:

10

15



20

donde A es el residuo de un triazol cuaternizado; R^3 es un sustituyente no ionogénico; n es 0, 1, 2 ó 3; R^4 es hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo o aralquilo opcionalmente sustituido; R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son cada uno hidrógeno, metilo, etilo o propilo y dos o tres de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son hidrógeno y X es un anión.

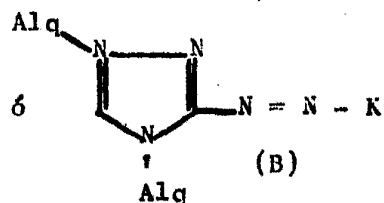
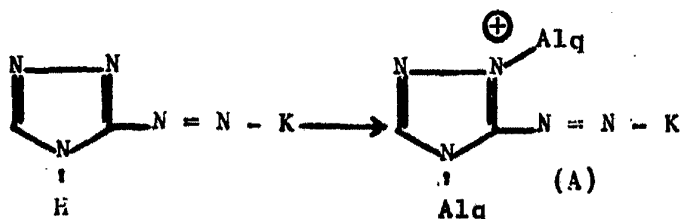
25

A puede ser un triazol sustituido o insustituido en el que uno de los átomos de nitrógeno está cuaternizado.

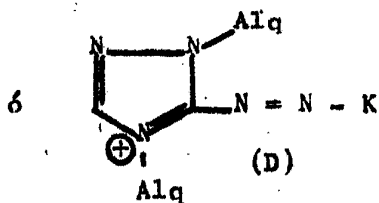
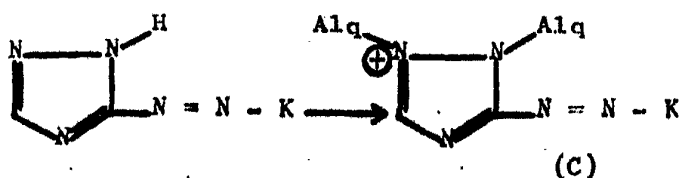
Pueden existir colorantes de triazol azoicos en varias formas tautoméricas, las cuales consecuentemente pueden proporcionar más de un isómero catiónico por cuaternización.

Así pues, en el caso de 1,2,4-triazoles copulados en la posición 3, la cuaternización puede proporcionar una cantidad de isómeros, los cuales pueden escribirse en diferentes formas canónicas, por ejemplo:

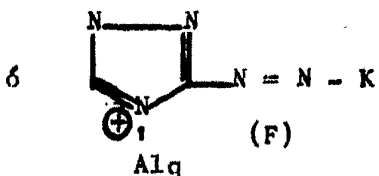
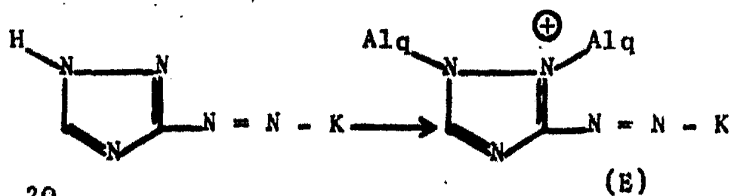
5



10



15



20

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

25

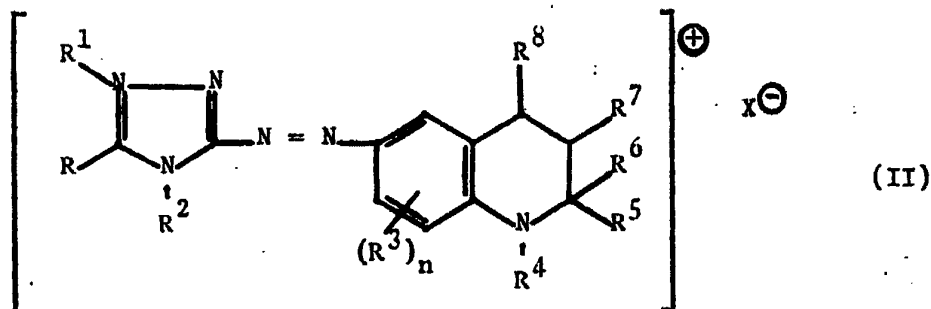
30

tá claramente reducida.

Lo anterior es ilustrativo de la variedad de formas isoméricas y canónicas de los colorantes de triazolío que pueden obtenerse. Debe entenderse que aunque los colorantes de la presente invención se formulan únicamente en una forma para conveniencia, la invención cubre todas las formas isoméricas y canónicas de los colorantes.

Los colorantes preferidos de la invención son aquellos en los que A es el residuo de un 1,2,4-triazol cuaternizado con el grupo azoico adherido en posición 3.

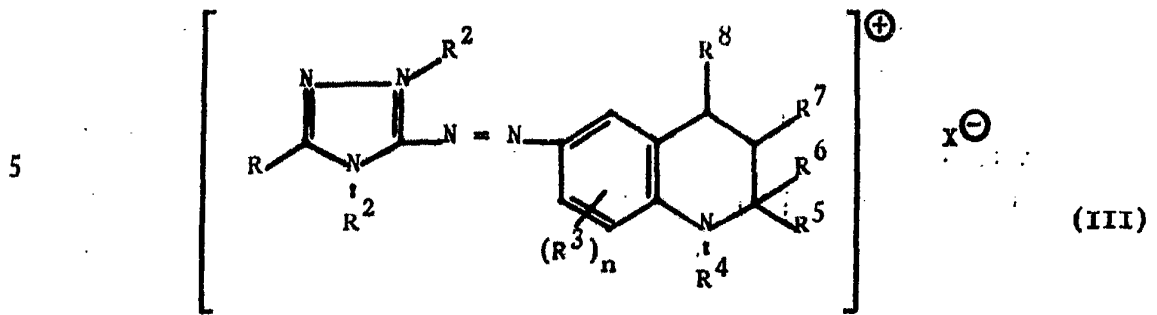
Una clase particular de colorantes de la presente invención son aquellos de la fórmula II:



20 donde R es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo, tienilo, alcoxicarbonilo; R¹ es alquilo, arilo, aralquilo o tal como R²; R² es alquilo, alquenilo, cicloalquilo, aralquilo, 2-carbamoiletilo, 2-carbamoil-2-metiletilo, alcoxi-tilo inferior, o alquilcarboniletilo inferior; R³ es un substituyente no ionogénico; n es 0, 1, 2 ó 3; R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo, alquenilo, cicloalquilo o aralquilo opcionalmente substituido; R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son tal como se han definido antes, y X es un anión.

30 Otra clase de colorantes son aquellos de la fórmula

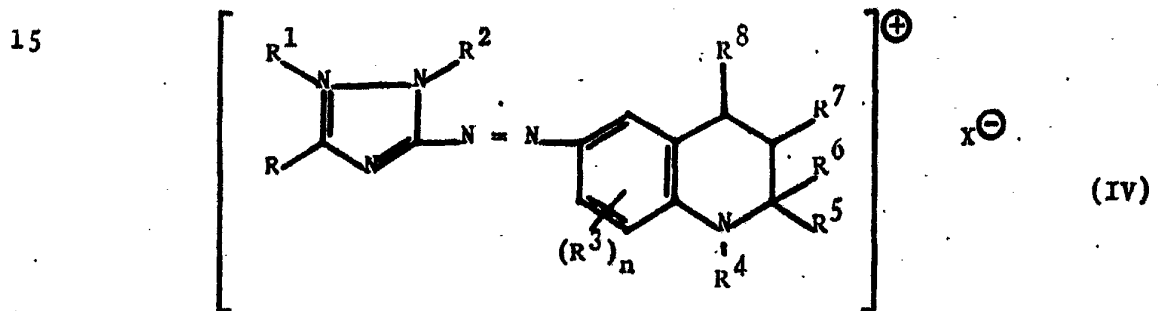
III:



10 donde R, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, n y X son tal como se han definido antes.

Otra clase de colorantes son aquellos de la fórmula

IV:



20

donde R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, n y X son tal como se han definido antes.

25 Cuando se usa la expresión alquilo inferior o alco-xilo inferior en la memoria se indica respectivamente alquilo o alcoxilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de R se incluyen particularmente hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, 4-nitrofe-
nilo, 3-tolilo; ciclohexilo, 2-tienilo, bencilo, 4-clorofeni-
lo, 4-metoxifenilo, y metoxicarbonilo. De preferencia R es hi-
30

drógeno.

Entre los ejemplos de R^1 se incluyen alquilo inferior tal como metilo y etilo, y también bencilo y fenilo. R^1 es de preferencia metilo o etilo.

5 Entre los ejemplos de R^2 se incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, 2-cloretilo, 2-brometilo, 2-acetoxietilo, alilo, bencilo, ciclohexilo, 2-feniletilo, 2-carbamoilétilo, 2-carbamoil-2-metiletilo, 2-metoxietilo, metilcarboniletilo, 2-hidroxietilo.

10 De preferencia R^2 es metilo, etilo o bencilo especialmente metilo o etilo.

R^3 es un sustituyente no ionogénico y puede haber ninguno, uno, dos o tres de tales sustituyentes en el colorante de acuerdo con ya sea que n sea 0, 1, 2 ó 3. Si más de un sustituyente R^3 está presente 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 fenilsulfonilo, ciano, trifluorometilo, tiociano, acilamino tal como formamido, acetilamino y propionilamino, fenilsulfonilamino, metilo y etilsulfonilamino, sulfonamido, alquilsulfonamido tal como monometilo, monoetilo y dimetil- y dietilsulfonamido, carbonamida y alquilcarbonamida tal como metil-, etil- y dimetil- y dietilcarbonamida, amidas de ácido arílico tal como fenilcarbonamida y fenilsulfonamida y ureido.

30 R^3 es de preferencia metilo, etilo, metoxi, etoxi

o cloro y n es preferiblemente 0 ó 1.

Entre los ejemplos de R⁴ se incluyen hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, alilo, bencilo, 2-clorobencilo, 4-clorobencilo, 4-metilbencilo, 4-metoxibencilo, 2-hidroxietilo, 2-cloretilo, 2-cianoetilo, 2-bromoetilo, 2-metoxietilo, 2-acetoxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 2-hidroxiisobutilo, 2-hidroxi-3-metoxipropilo, 2-hidroxi-3-etoxipropilo, 2-hidroxi-3-propoxietilo, 2-hidroxi-3-butoxipropilo, 2-hidroxi-3-aliloxipropilo, 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, 2-hidroxi-2-feniletilo, 2-n-amiloxietilo, 2-n-butiloxietilo, 2-t-butiloxietilo, 2-ciclohexiloxietilo, 2-benzoiloxietilo, 2-metoxicarboniletilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-propoxicarboniletilo, 2-butoxicarboniletilo, 2-benciloxicarboniletilo, 2-(p-metoxibenzoiloxi)etilo, 2-(p-metoxicarbonilbenzoiloxi)etilo, 2-fenoxietilo, 2-benciloxietilo, 2-(2'-feniletiloxi)etilo, 2-(3'-fenilpropoxi)etilo, 2-(2'-feniloxietiloxi)etilo, 2-(p-clorofenoxi)etilo, 2-(clorobenzoiloxi)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-ter.butilfenoxi)etilo, 2-feniltioetilo, 2-pentaclorofeniltioetilo, 2-(p-cloro-m-metilfenoxi)etilo, 2-(p-metoxifenoxi)etilo, 2-(3,5-dimetilfenoxi)etilo, 2-(3,5-dimetil-4-clorofenoxi)etilo, 2-(o-isopropilfenoxi)etilo, 2-p-(2-fenilisopropil)fenoxi₇etilo, 2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-6-oxi)etilo, 2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-1-oxi)etilo, 2-(fenilaminocarboniloxi)etilo, y los etilo, metilo, propilo, butilo y bencilo semiésteres de ácido succínico, maleico y adípico del grupo 2-hi-

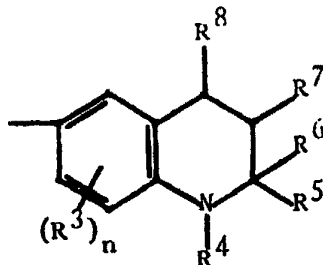
droxietilo.

De preferencia R^4 es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 2-cianoetilo, 2-acetoxietilo, bencilo, 4-cloro-, 4-metoxi o 4-metilbencilo, etoxycarboniletilo, propoxycarboniletilo, butoxycarboniletilo, fenoxycarboniletilo o benciloxycarboniletilo.

R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son cada uno hidrógeno, metilo, etilo o propilo con la condición de que dos o más de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son hidrógeno.

Entre los ejemplos del anión X se incluyen aniones inorgánicos tales como cloruro, bromuro, ioduro, tetraclorozincato, bisulfato, nitrato, sulfato, sulfamato, fosfato o borato, tetrafluoroborato, y aniones orgánicos tales como acetato, propionato, metosulfato, metilsulfato y p-tolilsulfonato. En aquellos casos en los que el anión es polivalente los colorantes contienen una proporción molar correspondiente de la porción catiónica del colorante.

Clases especialmente valiosas de los colorantes de la presente invención son aquellas en las cuales en el residuo de tetrahydroquinolina de la fórmula:

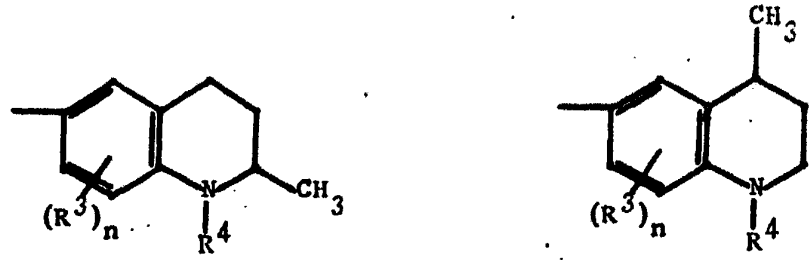


(a) R^6 , R^7 y R^8 son hidrógeno; R^5 es metilo, y R^3 , R^4 y n son tal como se han definido antes. (b) R^5 , R^6 y R^7 son hidrógeno; R^8 es metilo, y R^3 , R^4 y n son tal como se han definido antes.

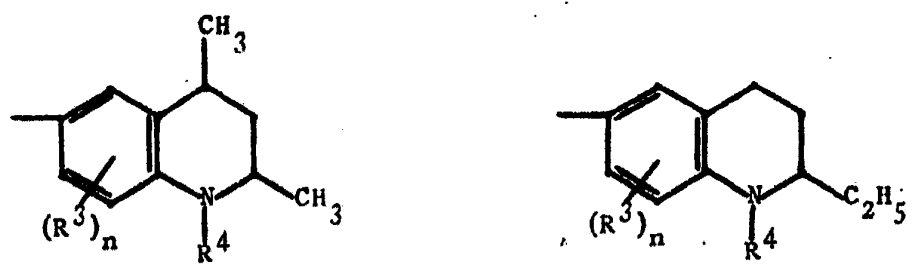
(c) R^6 y R^7 son hidrógeno; R^5 y R^8 son metilo, y R^3 , R^4 y \underline{n} son tal como se han definido antes. (d) R^5 es etilo; R^6 , R^7 y R^8 son hidrógeno, y R^3 , R^4 y \underline{n} son tal como se han definido antes. (e) R^7 es metilo; R^5 , R^6 y R^8 son hidrógeno, y R^3 , R^4 y \underline{n} son tal como se han definido antes. (f) R^5 y R^6 son metilo; R^7 y R^8 son hidrógeno, y R^3 , R^4 y \underline{n} son tal como se han definido antes.

Entre los ejemplos de dichos residuos de tetrahydroquinolina se incluyen:

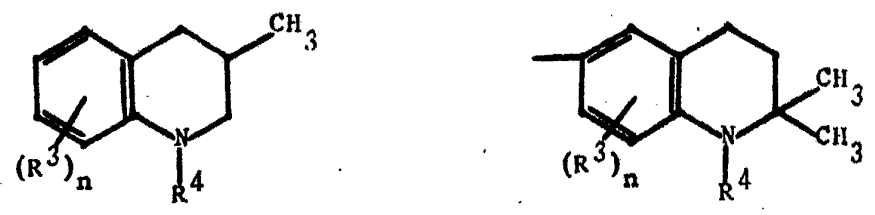
10



15



20

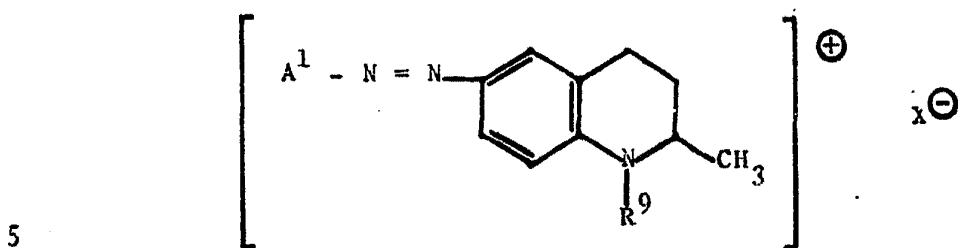


25

R^3 es de preferencia metilo, etilo, metoxilo, etoxilo o cloro y \underline{n} es de preferencia 0 ó 1.

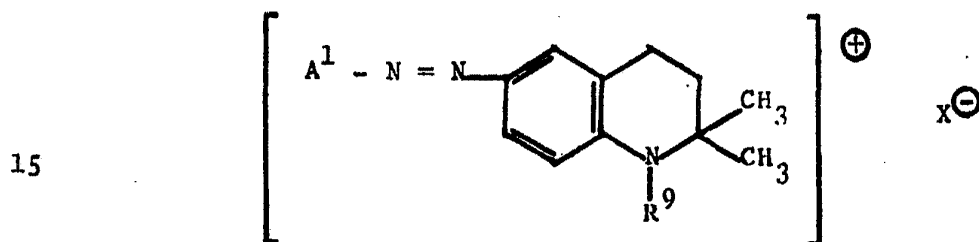
Una clase preferida de colorantes de la presente invención es la que tiene la fórmula:

30



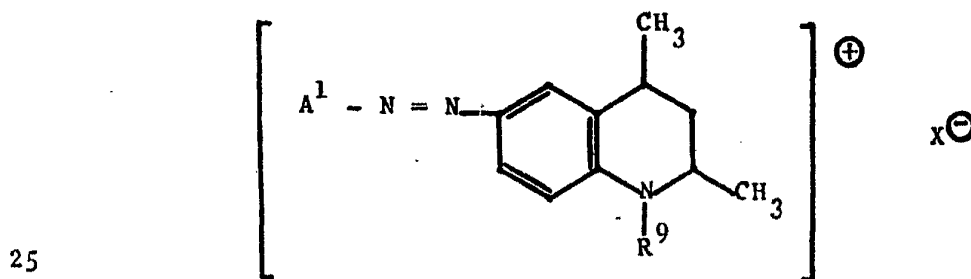
donde A^1 es un 1,2,4-triazol cuaternizado unido al grupo azoico en posición 3; R^9 es butilo, pentilo, hexilo o bencilo, y X es tal como se ha definido antes.

10 Una clase preferida de compuesto es la que tiene la fórmula:



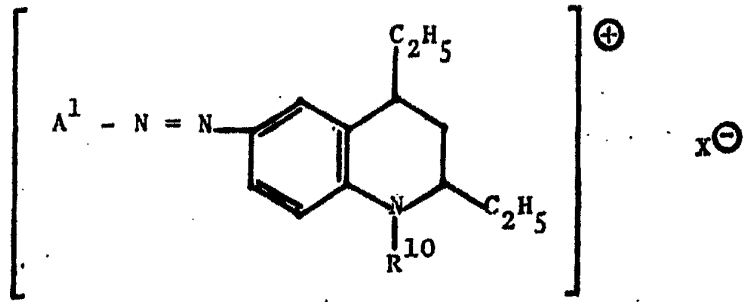
donde A^1 , R^9 y X son tal como se han definido antes.

20 Otra clase particularmente valiosa es la que tiene la fórmula:



donde A^1 , R^9 y X son tal como se han definido antes, y otra clase es

5



donde A¹ y X son tal como se han definido antes, y R¹⁰ es metilo o etilo.

10

Entre las clases preferidas de colorantes anteriores un 1,2,4-triazol cuaternizado particularmente preferido es el que tiene la fórmula:

15

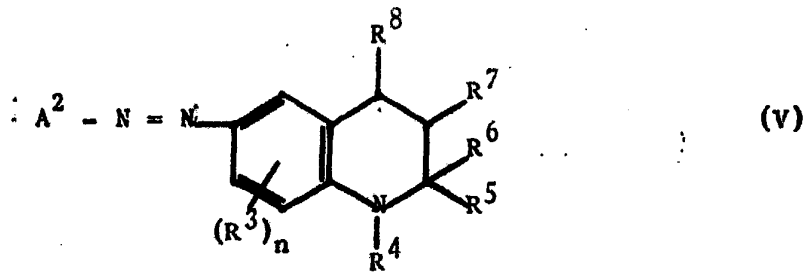


donde R¹¹ es metilo o etilo.

20

Otra característica adicional de la presente invención es proveer un procedimiento para la preparación de los colorantes de la invención que comprende alquilar un compuesto de la fórmula:

25



30

donde R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y n son tal como se han definido antes, y A² es el residuo de un triazol que tiene por lo menos

un átomo de nitrógeno insustituido.

Las clases preferidas de colorantes de la invención pueden prepararse por alquilación del compuesto azoico diazoando los triazoles apropiados, por ejemplo 3-amino-1,2,4-triazoles, y copulando con una tetrahydroquinolina apropiada.

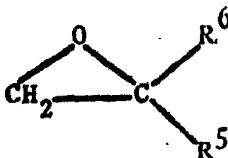
Como ejemplos de agentes alquilantes pueden mencionarse los haluros de alquilo tal como cloruros de metilo, etilo, propilo y butilo y los correspondientes bromuros, haluros de alqueno tal como cloruro o bromuro de alilo, haluros de aralquilo tal como cloruro o bromuro de bencilo, dialquilsulfatos tales como dimetilsulfato, dietilsulfato, dipropilsulfato y dibutilsulfato, alquilésteres de arilsulfonatos 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 si mismos substituyentes, por ejemplo cloropropionitrilo, bromopropionamida y bromohidrina.

La reacción entre el agente de alquilación/cuaternización y colorante de la fórmula V puede llevarse a cabo limpiamente sin adición de otros solventes, o nuevamente puede llevarse a cabo en un solvente orgánico inerte tal como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenceno, acetona, tetracloruro de carbono, tetracloreto, percloroetileno, cloroformo, dimetilformamida, acetonitrilo, ácido acético, ácido fórmico o 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 por cada mol de colorante. Las temperaturas adecuadas están comprendidas entre 20 y 150°C y en particular 20-90°C. La inclusión de un agente liga-

dor 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.

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

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



15

donde R⁵ y R⁶ representan hidrógeno o un grupo alquílico 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 ácido sulfúrico, clorhídrico, bromhídrico, fosfórico, bencensulfónico, toluensulfónico, fórmico, acético o propiónico. Tales ácidos sirven 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 metiletilcetona.

25

Cuando se efectúa la reacción en solventes orgánicos hidrófobos el colorante alquilado es normalmente insoluble y puede aislarse por filtración. Si se desea, el colorante alqui-

30

lado puede aislarse a partir de una solución acuosa por precipitación en forma de una sal tal como tetraclorozincato obtenida por adición de cloruro de cinc a la solución acuosa.

5 Como resultado de la alquilación el colorante puede obtenerse por ejemplo en forma de cloruro, bromuro o metosulfato de acuerdo con el agente alquilante usado. Si el colorante se requiere en forma de sal de un anión diferente, un anión puede ser reemplazado por otro, mediante métodos conocidos de metátesis.

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

15 Ejemplos de aminotriazoles que pueden utilizarse como componentes diazo incluyen:

- 3-amino-1,2,4-triazol,
- 3-amino-5-metil-1,2,4-triazol,
- 3-amino-5-etil-1,2,4-triazol,
- 3-amino-5-propil-1,2,4-triazol,
- 20 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,
- 25 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 (+ homólogos
- 30 de ésteres superiores)

- 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,
5 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,
10 1-fenil-5-metil-3-amino-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 utilizadas como componentes de copulación incluyen los siguientes,
15 en donde THQ representa tetrahydroquinolina:

- 2-metil THQ,
N-metil-2-metil THQ,
N-etil-2-metil THQ,
N-n-propil-2-metil THQ,
20 N-n-butil-2-metil THQ,
N-n-pentil-2-metil THQ,
N-n-hexil-2-metil THQ,
N-alil-2-metil THQ,
N-bencil-2-metil THQ,
25 N-2'-clorobencil-2-metil THQ,
N-4'-clorobencil-2-metil THQ,
N-4'-metilbencil-2-metil THQ,
N-4'-metoxibencil-2-metil THQ,
N-2-feniletal-2-metil THQ,
30 N-(2-hidroxietyl)-2-metil THQ,

N-(2-cloretil)-2-metil THQ,
N-(2-cianoetil)-2-metil THQ,
N-(2-bromoetil)-2-metil THQ,
N-(2-metoxietil)-2-metil THQ,
5 N-(2-metilcarboniletel)-2-metil THQ,
N-(2-acetoxietil)-2-metil THQ,
N-(2-hidroxi-propil)-2-metil THQ,
N-(3-hidroxi-propil)-2-metil THQ,
N-(2-hidroxi-butil)-2-metil THQ,
10 N-(4-hidroxi-butil)-2-metil THQ,
N-(2-hidroxi-isobutil)-2-metil THQ,
N-(2-hidroxi-3-metoxi-propil)-2-metil THQ,
N-(2-hidroxi-3-etoxi-propil)-2-metil THQ,
N-(2-hidroxi-3-propoxi-propil)-2-metil THQ,
15 N-(2-hidroxi-3-butoxi-propil)-2-metil THQ,
N-(2-hidroxi-3-aliloxi-propil)-2-metil THQ,
N-(2-hidroxi-3-fenoxi-propil)-2-metil THQ,
N-(2-hidroxi-2-feniletel)-2-metil THQ,
N-(2-n-amiloxietel)-2-metil THQ,
20 N-(2-n-butiloxietel)-2-metil THQ,
N-(2-t-butiloxietel)-2-metil THQ,
N-(2-ciclohexiloxietel)-2-metil THQ,
N-(2-benzoiloxietel)-2-metil THQ,
N-(2-metoxicarboniletel)-2-metil THQ,
25 N-(2-etoxicarboniletel)-2-metil THQ,
N-(2-propoxicarboniletel)-2-metil THQ,
N-(2-butoxicarboxietel)-2-metil THQ,
N-(2-benciloxicarboniletel)-2-metil THQ,
N-2-(p-metoxibenzoiloxi)etil-2-metil THQ,
30 N-2-(p-metoxicarbonilbenzoiloxi)etil-2-metil THQ,

N-(2-fenoxietil)-2-metil THQ,
N-(2-benciloxietil)-2-metil THQ,
N-2-(2'-feniletiloxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(3'-fenilpropoxi)etil-2-metil THQ,
5 N-2-(2'-feniloxietiloxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(p-clorofenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(clorobenciloxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(o-clorofenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(p-metilfenoxi)etil-2-metil THQ,
10 N-2-(o-metilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(p-etilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(o-etilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(m-metilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(p-ciclohexilfenoxi)etil-2-metil THQ,
15 N-2-(2'-naftoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(o-isopropiloxifenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(o,p-diclorofenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(p-fenilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(o-bencilfenoxi)etil-2-metil THQ,
20 N-2-(p-bencilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(p-ter.butilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-(2-feniltioetil)-2-metil THQ,
N-(2-pentaclorofeniltioetil)-2-metil THQ,
N-2-(p-cloro-m-metilfenoxi)etil-2-metil THQ,
25 N-2-(p-metoxifenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(3,5-dimetilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(3,5-dimetil-4-clorofenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(o-isopropilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(p-(2-fenilisopropil)fenoxi)etil-2-metil THQ,
30 N-2-(3,5-dimetilfenoxi)etil-2-metil THQ,

N-2-(3,5-dimetil-4-clorofenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(o-isopropilfenoxi)etil-2-metil THQ,
N-2-p-(2-fenilisopropil)fenoxi₇etil-2-metil THQ,
N-2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-6-oxi)etil-2-metil THQ,
N-2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-1-oxi)etil-2-metil THQ.

5

Pueden usarse como componentes de copulación análogos de los compuestos anteriores, por ejemplo 4-metil THQ, 2,4-dimetil THQ, 2-etil THQ, 3-metil THQ y 2,2-dimetil THQ y derivados N-sustituídos de los mismos que tienen substituyentes en el átomo de nitrógeno tal como los de los componentes de copulación enumerados antes.

10

Pueden usarse también como componentes de copulación, análogos de todos los compuestos anteriores en los cuales los substituyentes metilo, etilo, metoxilo, etoxilo o cloro están presentes en el anillo no heterocíclico de la tetrahydroquinolina, de preferencia en posición 7 del núcleo de tetrahydroquinolina.

15

Pueden prepararse también por otra ruta colorantes azoicos insolubles adecuados como materiales de partida, por ejemplo por condensación de un compuesto de 6-nitrosotetrahydroquinolina con un aminotriazol o por copulación oxidativa de una triazolhidrazona con tetrahydroquinolina.

20

Pueden prepararse también por diazoación y copulación de, por ejemplo, 3-amino-5-carboxitriazoles seguido por descaboxilación.

25

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

El colorante de la presente invención puede utilizarse para colorear materiales poliméricos sintéticos por aplicación a partir de un baño acuoso. Los colorantes de la presen-

30

te invención poseen valiosas tonalidades brillantes de alta resistencia tintórea.

En particular los colorantes de la invención son valiosos para teñir materiales de poliacrilonitrilo y pueden aplicarse a materiales de poliacrilonitrilo a partir de baños de teñido ácido, neutro o levemente alcalino (por ejemplo pH de 3-8) a temperaturas comprendidas entre 40-120°C y de preferencia entre 80-120°C o por técnicas de estampado usando pastas de impresiones pesantes. Se obtienen teñidos de rojo a azul-rojo de excelentes propiedades de fijación al lavado, transpiración, plisado por vapor y luz.

Los colorantes de la invención tienen excelente fijación a la luz y en particular son superiores en este respecto a los otros colorantes básicos de tonalidades similares, por ejemplo magenta.

Los colorantes preferidos de la invención en particular tienen regímenes moderados de teñido que proporcionan compatibilidad en los regímenes de teñido con colorantes comerciales conocidos por ejemplo Basic Yellow 28, Basic Red 46 y Basic Blue indicados en el "Colour Index".

Los colorantes de la invención pueden 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 el colorante, el soporte estampado se coloca en contacto con un material textil y se somete todo a calor y presión bajo condiciones de humedad para transferir el colorante al material textil.

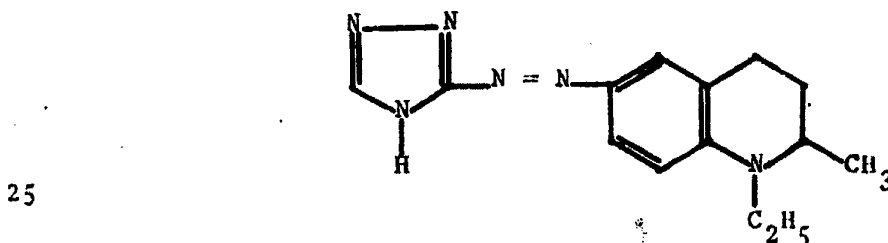
La invención se ilustra pero no se limita mediante los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario.

Cuando se dan partes por volumen, la relación de peso a volumen es la relación de gramo a mililitro.

EJEMPLO 1

0,84 partes de 3-amino-1,2,4-triazol se disuelven
5 en una mezcla de 4 partes por volumen de agua y 1,1 partes por
volumen de ácido sulfúrico concentrado. Se agregan 4 partes
por volumen de ácido acético glacial y se enfría la solución
por debajo de 5°C. El aminotriazol se diazotiza agregando 2,1
partes por volumen de solución de nitrito de sodio 5N a gotas
10 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.

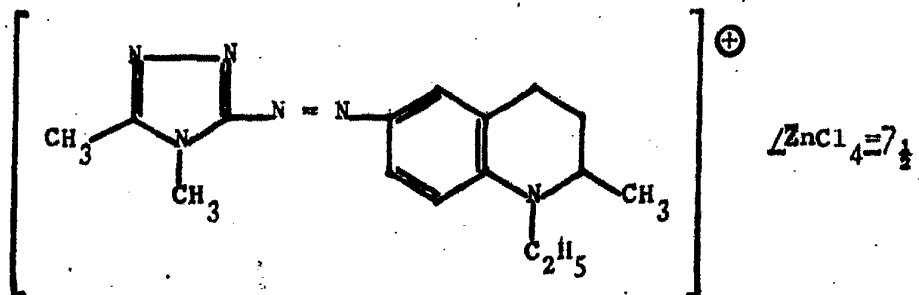
Se disuelven 1,74 partes de N-etil-2-metil-tetrahi-
droquinolina en 150 partes de agua y 15 partes de ácido clor-
15 hídrico concentrado. El baño de copulación se enfría por deba-
jo de 5°C y se agrega la solución diazo en 10 min con agitación
a 0-5°C. Se destruye el exceso de acidez en papel Rojo Congo
por adición de acetato de sodio y el colorante naranja resul-
tante se filtra, se lava con agua y se seca. Se obtienen 1,46
20 partes de colorante de la fórmula:



Se agregan 1,34 partes del colorante anterior a 25
partes de ácido acético glacial que contiene 0,52 partes de
30 óxido de magnesio. Después de calentar a 90°C, se agregan 2,8

partes de sulfato de dimetilo con agitación y se completa la cuaternización en 1 hr a 85-90°C. Se enfrían los reactivos, se sumergen en 150 partes de agua, y se calientan a 75-80°C. La solución acuosa de colorante catiónico se tamiza en caliente a través de un baño de "hyflo" supercel, se enfría y luego se aísla el colorante catiónico agregando 3 partes de solución acuosa de cloruro de zinc al 100% y salificación al 10%. Se obtienen 0,8 partes del colorante de la fórmula:

10



15

que tiñe poliacrilonitrilo en tonalidades rojo-azulado brillante a partir de un baño de teñido débilmente ácido con excelentes propiedades de fijación.

20

EJEMPLO 2

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 partes por volumen de ácido sulfúrico concentrado. Se agregan luego 4 partes por volumen de ácido acético glacial, y la solución de amina se enfría por debajo de 5°C. El aminotriazol se diazotiza agregando 2 partes por volumen de solución de nitrito de sodio 5N a gotas con agitación a 0-5°C, y se agita a < 5°C durante 3 hr más.

25

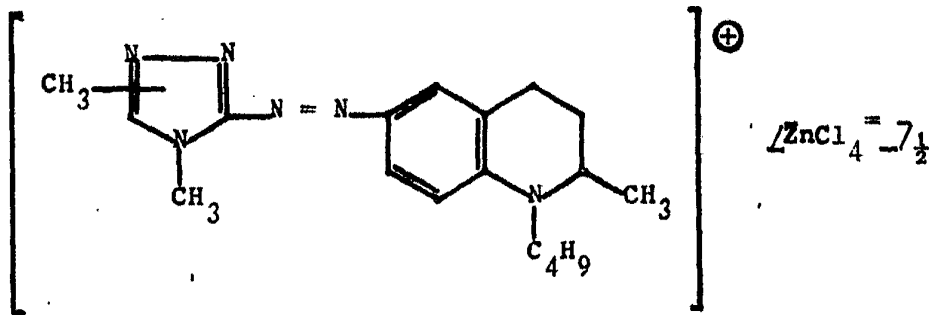
Se disuelven 2,03 partes de N-1-n-butyl-2-metiltetra-hidroquinolina en 100 partes de acetona y 50 partes de agua.

30

Se agrega 1 parte de urea y la solución de copulación se enfría por debajo de 5°C. Se agrega la solución diazoica anterior al baño de copulación con agitación a 0-5°C. Después de agitación durante 15 min más se neutraliza la acidez en papel Rojo Congo por adición de acetato de sodio, manteniendo la temperatura por debajo de 5°C todo el tiempo. Después de agitación durante 20 min más se diluye el baño por adición de 200 partes de agua, y se filtra la base de teñido amarilla, se lava con agua y se seca. El rendimiento de la base de teñido amarilla es de 2,46 partes.

Se disuelven 1,97 partes de la base de teñido anterior en 30 partes de ácido acético glacial, y se agregan 0,7 partes de óxido de magnesio. Se calienta la solución de colorante con agitación a 60°C, y se agregan a gotas 5 partes de sulfato de dimetilo. Después de agitación durante 2 1/2 hr a 80-85°C, toda la base de teñido dispersa quedó cuaternizada. Se enfrían luego los reactivos, se sumergen en 100 partes de agua, se agrega 1 parte de "Hyflo" Supercel, y la solución colorante catiónica se tamiza a través de un lecho de "Hyflo" Supercel. El colorante catiónico resultante se aísla por adición de 3 partes por volumen de solución acuosa al 100% de ZnCl₂, y salificación a 20%.

Se obtienen 1,7 partes de colorante de la fórmula:



Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en tonalidades violeta rojizo brillante a partir de un baño de tñido débilmente ácido que tiene propiedades de fijación excelentes, incluyendo fijación a la luz.

5 En los ejemplos siguientes, THQ se usa como abreviación para 1,2,3,4-tetrahydroquinolina.

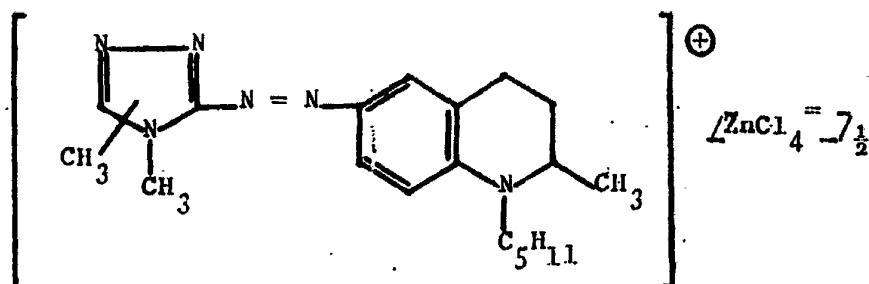
EJEMPLO 3

10 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 1 parte de ácido sulfúrico concentrado, y se enfría por debajo de 0°C la solución de aminotriazol. Se disuelven 0,71 partes de nitrito de sodio en 14 partes de ácido sulfúrico concentrado y se agregan luego 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 diazoiza luego el exceso de nitrito por adición de un poco de urea.

15 2,17 partes de N-pentil 2-metil THQ disueltas en 20 partes de ácido acético se agregan luego lentamente a la solución diazo anterior con agitación vigorosa a 0-5°C. Después de 30 min más, el baño de copulación es lentamente neutralizado 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, la masa de reacción se sumerge en 20 partes de agua, se filtra la base de tñido amarilla resultante, se lava con agua y se seca.

25 2,06 partes de esta base de tñido se cuaternizan tal como se describe en el Ejemplo 2 para dar un colorante catiónico de estructura:

5



Tiñe poliacrilonitrilo en tonalidades rojo-violeta brillante a partir de un baño de teñido levemente ácido, teñidos que exhiben excelentes propiedades de fijación en todo sentido.

10

Si en el ejemplo anterior, se reemplaza el dimetilsulfato por una cantidad equivalente de dietilsulfato, dibutilsulfato, etil p-toluensulfonato o metil p-toluensulfonato, se obtienen colorantes similares.

15

Pueden obtenerse colorantes similares reemplazando el N-pentil 2-metil THQ usado en el ejemplo anterior por una cantidad equivalente del componente de copulación enumerado en la columna 2 de la tabla siguiente, y procediendo de la manera descrita en el ejemplo anterior. La tonalidad de poliacrilonitrilo se indica en la columna 3 de la tabla.

20

Ejemplo	Componente copulador	Tonalidad en fibras acrílicas
4	N-hexil-2-metil THQ	violeta rojizo
5	N-propil-2,4-dimetil THQ	"
6	N-butil-2,4-dimetil THQ	"
7	N-pentil-2,4-dimetil THQ	"
8	N-hexil-2,4-dimetil THQ	"
9	N-propil-2,2-dimetil THQ	"
10	N-butil-2,2-dimetil THQ	"
11	N-pentil-2,2-dimetil THQ	"

25

30

	12	N-hexil-2,2-dimetil THQ	"
	13	N-propil-2-etil THQ	"
	14	N-butil-2-etil THQ	"
	15	N-pentil-2-etil THQ	"
5	16	N-hexil-2-etil THQ	"
	17	N-propil-4-metil THQ	rojo azulado
	18	N-butil-4-metil THQ	"
	19	N-pentil-4-metil THQ	"
	20	N-hexil-4-metil THQ	"
10	21	N-propil-2,7-dimetil THQ	violeta rojizo
	22	N-butil-2,7-dimetil THQ	"
	23	N-pentil-2,7-dimetil THQ	"
	24	N-hexil-2,7-dimetil THQ	"
	25	N-propil-2,4,7-trimetil THQ	"
15	26	N-butil-2,4,7-trimetil THQ	"
	27	N-pentil-2,4,7-trimetil THQ	"
	28	N-hexil-2,4,7-trimetil THQ	"
	29	N-propil-2,2,7-trimetil THQ	"
	30	N-butil-2,2,7-trimetil THQ	"
20	31	N-amil-2,2,7-trimetil THQ	"
	32	N-hexil-2,2,7-trimetil THQ	"
	33	N-propil-2-etil-7-metil THQ	"
	34	N-butil-2-etil-7-metil THQ	"
	35	N-pentil-2-etil-7-metil THQ	"
25	36	N-hexil-2-etil-7-metil THQ	"
	37	N-butil-4,7-dimetil THQ	rojo azulado
	38	N-pentil-4,7-dimetil THQ	"
	39	N-bencil-2-metil THQ	"
	40	N-bencil-2,4-dimetil THQ	"
30	41	N-bencil-2,4-dimetil THQ	"

	42	N-bencil-2,4,7-trimetil THQ	"
	43	N-bencil-2,2-dimetil THQ	"
	44	N-bencil-2,2,7-trimetil THQ	"
	45	N-bencil-2-etil THQ	"
5	46	N-bencil-2-etil-7-metil THQ	"
	47	N-bencil-4-metil THQ	rojo
	48	N-butil-2-metil-7-etil THQ	violeta rojizo
	49	N-butil-2-metil-7-metoxi THQ	rojo azulado
	50	N-butil-2-metil-7-cloro THQ	"
10	51	N-(2-feniletal)-2-metil THQ	violeta rojizo
	52	N-(butoxicarboniletal)-2-metil THQ	rojo azulado
	53	N-(benciloxicarboniletal)-2-metil THQ	"
	54	N-propil-2-metil THQ	violeta rojizo
15	55	N-alil 2-metil THQ	rojo azulado
	56	N-isopropil 2-metil THQ	violeta rojizo
	57	N-ciclohexil 2-metil THQ	"
	58	2-metil THQ	rojo azulado
	59	2,4-dimetil THQ	"
20	60	N-(2-cloretal) 2-metil THQ	violeta rojizo
	61	N-(2-cianoetal) 2-metil THQ	rojo azulado
	62	N-(4-clorobencil) 2-metil THQ	"
	63	N-(4-metilbencil) 2-metil THQ	"
	64	N-(4-metoxibencil) 2-metil THQ	"
25	65	N-(2-clorobencil) 2-metil THQ	"
	66	N-(2-hidroxietal) 2-metil THQ	violeta rojizo
	67	N-(2-bromoetal) 2-metil THQ	"
	68	N-(2-metoxietal) 2-metil THQ	"
	69	N-(2-acetoxietal) 2-metil THQ	rojo azulado
30	70	N-(2-hidroxiopropil) 2-metil THQ	violeta rojizo

	71	N-(2-hidroxibutil) 2-metil THQ	violeta rojizo
	72	N-(2-hidroxi 3-metoxipropil) 2-metil THQ	"
5	73	N-(2-hidroxi 3-ctoxipropil) 2-metil THQ	"
	74	N-(2-hidroxi 3-aliloxipropil) 2-metil THQ	"
	75	N-(2-hidroxi 3-fenoxipropil) 2-metil THQ	"
10	76	N-(2-hidroxi 2-feniletíl) 2-metil THQ	"
	77	N-(2- <u>n</u> -pentiloxietil) 2-metil THQ	"
	78	N-(2- <u>n</u> -butiloxietil) 2-metil THQ	"
	79	N-(2- <u>t</u> -butiloxietil) 2-metil THQ	"
15	80	N-(2-benzoiloxietil) 2-metil THQ	rojo azulado
	81	N-(2-metilcarboniletíl) 2-metil THQ	"
	82	N-(2-metoxicarboniletíl) 2-metil THQ	"
	83	N-(2-fenoxietil) 2-metil THQ	violeta rojizo
20	84	N-(2-feniletíloxi)etil 2-metil THQ	"
	85	N-2-(3-fenilpropoxi)etil 2-metil THQ	"
	86	N-2-(2-feniloxietíloxi)etil 2-metil THQ	"
25	87	N-2-(<u>p</u> -clorofenoxi)etil 2-metil THQ	"
	88	N-2-(clorobenciloxi)etil 2-metil THQ	"
	89	N-2-(<u>o</u> -clorofenoxi)etil 2-metil THQ	"
	90	N-2-(<u>p</u> -metilfenoxi)etil 2-metil THQ	"
30	91	N-2-(<u>o</u> -metilfenoxi)etil 2-metil THQ	"

	92	N-2-(<u>p</u> -etilfenoksi)etil 2-metil THQ	violeta rojizo
	93	N-2-(<u>o</u> -etilfenoksi)etil 2-metil THQ	"
	94	N-2-(<u>m</u> -etilfenoksi)etil 2-metil THQ	"
5	95	N-2-(<u>p</u> -ciclohexilfenoksi)etil 2-me- til THQ	"
	96	N-2-(2-naftoksi)etil 2-metil THQ	"
	97	N-2-(<u>o</u> -isopropiloxifenoksi)etil 2- metil THQ	"
10	98	N-2-(<u>o</u> , <u>p</u> -diclorofenoksi)etil 2-me- til THQ	"
	99	N-2-(<u>p</u> -fenilfenoksi)etil 2-metil THQ	"
	100	N-2-(<u>o</u> -bencilfenoksi)etil 2-metil THQ	"
15	101	N-2-(<u>p</u> -bencilfenoksi)etil 2-metil THQ	"
	102	N-2-(<u>p</u> - <u>t</u> -butilfenoksi)etil 2-metil THQ	"
	103	N-2-(feniltio)etil 2-metil THQ	"
20	104	N-2-(pentaclorofeniltio)etil 2- metil THQ	"
	105	N-2-(<u>p</u> -cloro <u>m</u> -metilfenoksi)etil 2-metil THQ	"
	106	N-2-(<u>p</u> -metoxifenoksi)etil 2-metil THQ	"
25	107	N-2-(3,5-dimetilfenoksi)etil 2-me- til THQ	"
	108	N-2-(3,5-dimetil 4-clorofenoksi)- etil 2-metil THQ	"
30	109	N-2-(<u>o</u> -isopropilfenoksi)etil 2-metil	"

	THQ	violeta rojizo
110	N-2- <u>p</u> -(2-fenilisopropil)fenoxi7- etil 2-metil THQ	"
111	N-2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-6-oxi)- etil 2-metil THQ	"
112	N-2-(1,2,3,4-tetrahidronaft-1-oxi)- etil 2-metil THQ	"
113	N-etil 2-metil 7-etoxi THQ	rojo azulado
114	N-etil 2-metil 7-bromo THQ	"

5

10

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

15

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

" 5-etilo "

" 5-propilo "

" 5-butilo "

" 5-fenilo "

20

" 5-(p-nitrofenil) 1,2,4-triazol

" 5-(m-tolil) "

" 5-ciclohexil "

" 5-(2-tienil) "

" 5-bencil "

25

" 5-(p-clorofenil) "

" 5-(p-metoxifenil) "

" 5-metiltio "

" 5-metoxicarbonil "

EJEMPLO 115

30

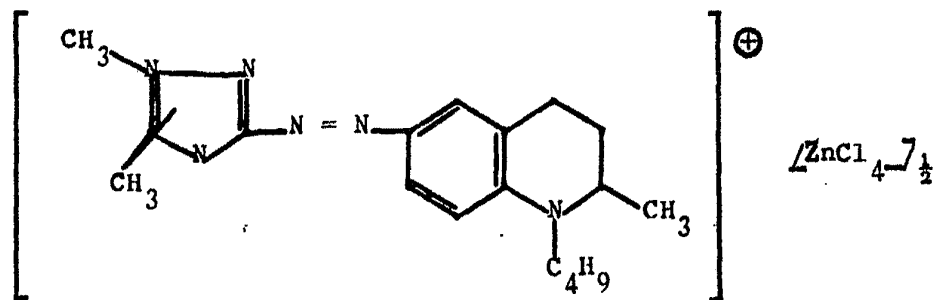
0,98 partes de 1-metil 3-amino 1,2,4-triazol se di-

suelven en una mezcla de 8,5 partes de ácido acético glacial y 5,5 partes de agua. Se agrega 1 parte de ácido sulfúrico concentrado, y la solución de aminotriazol se enfría por debajo de 0°C. Se disuelven 0,71 partes de nitrito de sodio en 14 partes de ácido sulfúrico concentrado se agrega gota a gota con agitación a < 0°C, y se continúa la diazoación con agitación a 0-5°C durante 60 min más. Se destruye luego el exceso de nitrito por adición de ácido sulfámico.

Se disuelven 2,03 partes de N-butil 2-metil THQ en 20 partes de ácido acético glacial y se agregan luego lentamente a la solución diazoica con agitación vigorosa a < 0°C. Después de agitación durante 30 min más, se neutraliza lentamente la copulación con adición gradual de 12 partes de acetato de amonio, manteniendo la temperatura por debajo de 5°C todo el tiempo. Después de 90 min más de agitación a 0-5°C, la masa de reacción se sumerge en 200 partes de agua, y se filtra la base de teñido resultante, se lava con agua y se seca.

Se disuelven 2,08 partes de la base de teñido anterior en 30 partes de ácido acético glacial que contiene 0,7 partes de óxido de magnesio. Se agregan 1,7 partes de sulfato de dimetilo con agitación a 85-90°C, y se continúa la cuaternización hasta completarse. El colorante catiónico resultante se aísla tal como se describe en el Ejemplo 17, y tiene la fórmula:

25



30

Tiñe poliacrilonitrilo en tonalidades brillantes rojo azulado a partir de un baño de teñido débilmente ácido, y estos teñidos tienen excelentes propiedades de fijación en todo sentido. Pueden obtenerse colorantes similares si el dimetilsulfato usado en el ejemplo anterior se reemplaza por la cantidad apropiada de dietilsulfato, etil p-toluensulfonato como cloruro de bencilo.

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

- 1-etil 3-amino 1,2,4-triazol
- 1-bencil 3-amino "
- 1-fenil 3-amino "
- 1-bencil 5-metil 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 " "
- 1,5-difenil " "
- 1-fenil 5-metil " "
- 1-bencil 5-fenil " "
- 1,5-dibencil " "

Si los 3-aminotriazoles anteriores se usan con cualquiera de los componentes de copulación THQ antes mencionados de acuerdo con el método descrito en el ejemplo anterior, se obtienen colorantes similares con similares propiedades de teñido.

EJEMPLO 116

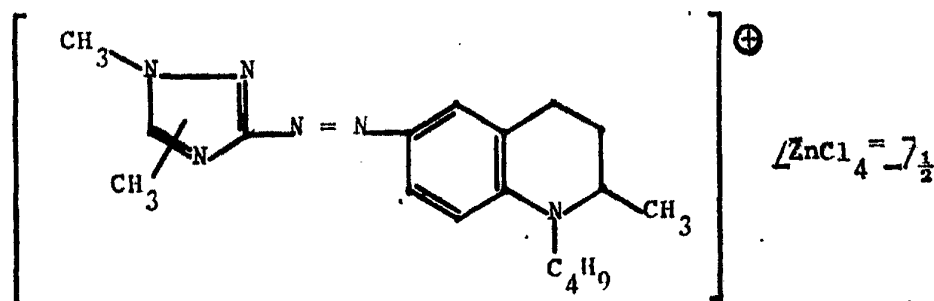
1,98 partes de la base de teñido cuya preparación se describe en el Ejemplo 2 se disuelven en 30 partes de dimc-

tilformamida, y 5 partes de dimetilsulfato se agregan gota a gota con agitación a 85-90°C. Se continúa la cuaternización con agitación a 85-90°C hasta que se completa, y los licores se sumergen en 200 partes de agua. Se aísla el colorante de manera convencional en forma de tetraclorozincato tal como se describe en el Ejemplo 2, este tiene similares propiedades de teñido y tonalidad.

Si el dimetilsulfato usado en el ejemplo anterior se reemplaza por cantidades adecuadas de dietilsulfato, dipropilsulfato, dibutilsulfato, etil p-toluensulfonato o cloruro de bencilo, se obtienen colorantes similares.

EJEMPLO 117

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



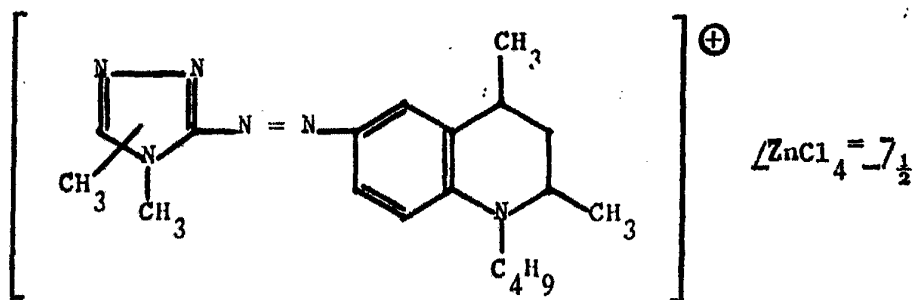
y tiñe poliacrilonitrilo a partir de un baño de teñido débilmente ácido en brillantes tonalidades rojo azuladas, y dichos

productos teñidos exhiben excelentes propiedades de fijación en todo sentido.

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

EJEMPLO 118

3,1 partes de la base de teñido formada a partir de 3-amino 1,2,4-triazol y N-n-butil 2,4-dimetil 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 agua, se tamiza y se aísla de manera convencional en forma de tetraclorozincato. Tiene la estructura:



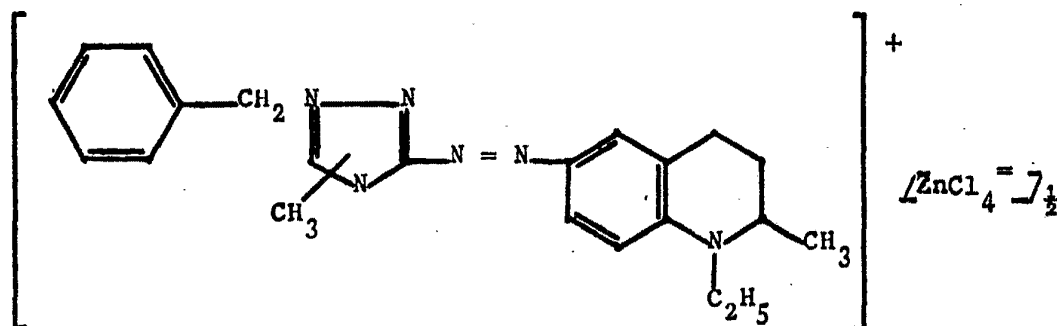
y tiñe poliacrilonitrilo a partir de un baño de teñido débilmente ácido en brillantes tonalidades violeta rojizo, que exhiben excelentes propiedades de fijación en todo sentido.

Si el dimetilsulfato usado en el ejemplo anterior se reemplaza por el peso equivalente de dietilsulfato, dibutilsulfato, etil p-toluensulfonato o cloruro de bencilo, bromuro de alilo, cloropropionitrilo, bromopropionamida o bromohidrina se obtienen colorantes similares.

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

EJEMPLO 119

3,6 partes 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-metil THQ se agita bajo reflujo con 2,5 partes de dimetilsulfato en 50 partes de cloroformo. Al completarse la cuaternización, se elimina el cloroformo por destilación, se disuelve el colorante catiónico en 200 partes de agua, se tamiza y se aísla el colorante de manera convencional en forma de tetraclorozincato. Tiene la estructura:



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

EJEMPLO 120

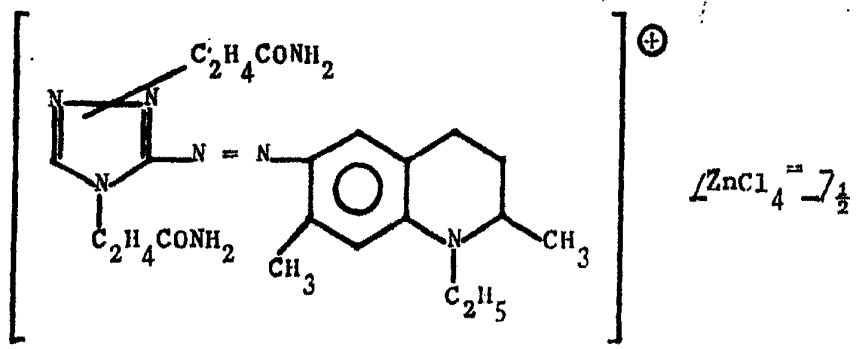
25 2,8 partes de la base de tñido obtenida por diazoación de 3-amino 1,2,4-triazol y copulación con N-etil 2,7-dimetil THQ se disuelven en 20 partes de ácido acético glacial y 2,0 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se agregan 14,4 partes de acrilamida a gotas con agitación a 60-65°C, y la mezcla de reacción se agita a 85-90°C hasta que se completa la

30

cuaternización. La mezcla de reacción se sumerge luego en 200 partes de agua, se tamiza y el colorante catiónico se aísla en forma de tetraclorozincato de manera convencional. Tiene la estructura:

5

10



y tiñe poliacrilonitrilo a partir de un baño de teñido débilmente ácido en brillantes tonalidades rojo azuladas que exhiben buenas propiedades de fijación en todo sentido.

15

EJEMPLO 121

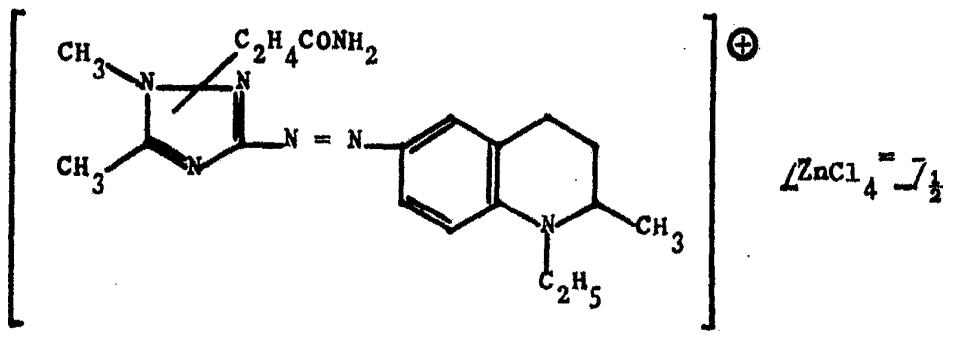
3,0 partes de la base obtenida por diazoación de 1,5-dimetil 3-amino 1,2,4-triazol y copulación con N-etil 2-metil THQ se disuelven en 20 partes de ácido acético glacial y 1,1 partes de ácido clorhídrico. Se agregan gota a gota 7,2 partes de acrilamida con agitación a 65-70°C y la cuaternización se agita a 85-90°C hasta que se completa. Se enfrían luego los reactivos, se sumergen en 200 partes de agua y se aísla el colorante de manera convencional en forma de tetraclorozincato.

20

Tiene la estructura:

25

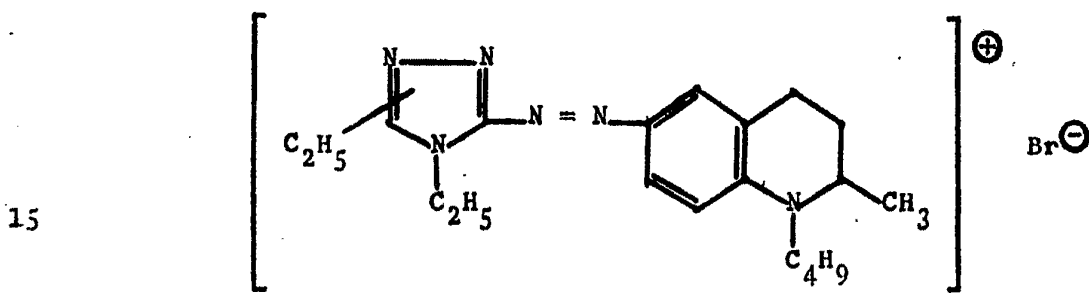
30



Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en brillantes tonalidades rojo azuladas, que exhiben buenas propiedades de fijación en todo sentido.

EJEMPLO 122

5 2,98 partes de la base de teñido cuya preparación se describe en el Ejemplo 2 se disuelven en 20 partes de etanol, se calientan bajo presión con 6,5 partes de bromuro de etilo durante 4 hr a 100-110°C. Después de eliminar el etanol por destilación, el colorante catiónico se obtiene en forma
10 de bromuro, de fórmula:

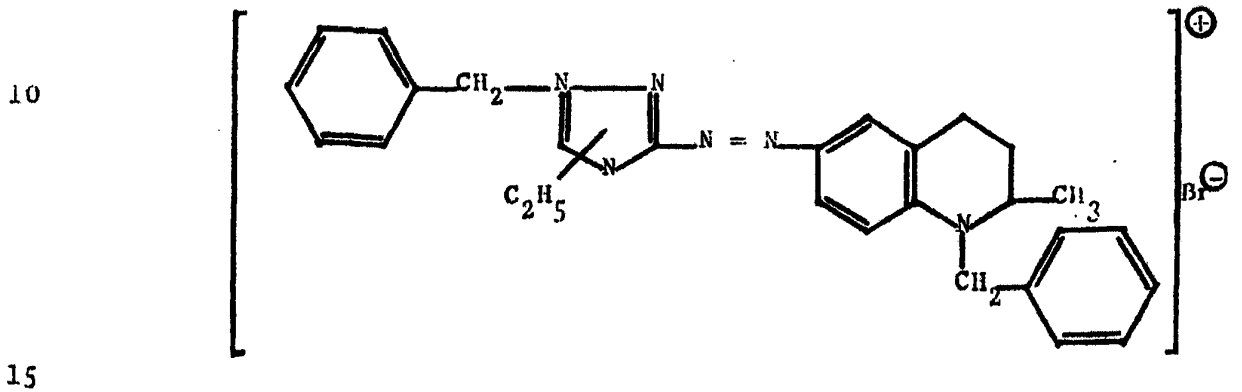


Puede disolverse en agua y aislarse en forma de tetraclorozincato. Tiñe poliacrilonitrilo a partir de un baño
20 de teñido débilmente ácido en brillantes tonalidades violeta-rojizas, exhibiendo dichos materiales teñidos excelentes propiedades de fijación en todo sentido.

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

EJEMPLO 123

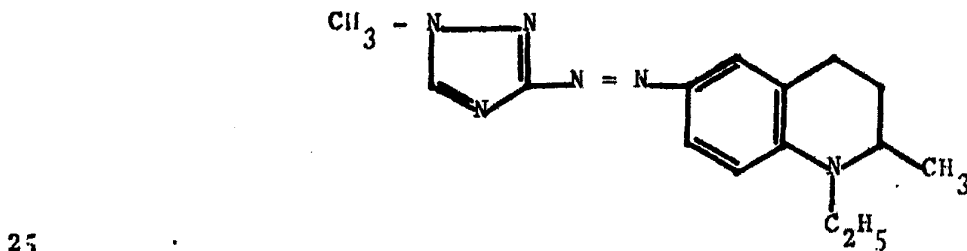
4,2 partes de la base de teñido derivada a partir de 1-bencil 3-amino 1,2,4-triazol y N-bencil 2-metil THQ se disuelven en 20 partes de etanol y se calientan bajo presión con 3,2 partes de bromuro de etilo durante 5 hr a 110-120°C. Después de separar el etanol por destilación, se obtiene el colorante catiónico de la fórmula:



Tiñe fibras de poliacrilonitrilo en brillantes tonalidades rojas a partir de un baño de teñido débilmente ácido.

EJEMPLO 124

12,5 partes de la base de teñido 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 que se completa la cuaternización. Los licores se sumergen luego en 150 partes de agua y se aísla el colorante

30

catiónico de manera convencional en forma de tetraclorozincato. Tiñe poliacrilonitrilo en brillantes tonalidades rojo azuladas a partir de un baño de teñido débilmente ácido.

EJEMPLO 125

5 Se introduce material textil de poliacrilonitrilo en un licor de baño de teñido que comprende 0,15 g/l del colorante descrito en el Ejemplo 2, 0,75 g/l de ácido acético acuoso al 30% y 0,38 g/l de acetato de sodio, y se tiñe en un licor en una relación de 40:1 elevando lentamente al hervor en
10 30 min y completando el agotamiento del baño de teñido por ebullición durante 45 min más. El material teñido se enjuaga luego en agua caliente y se seca para dar una tonalidad rojo-violeta brillante que exhibe excelentes propiedades de fijación.

EJEMPLO 126

15 Se prepara una pasta de estampado a partir de 30 partes del colorante descrito en el Ejemplo 2, 50 partes de etilendiglicol, 30 partes de ciclohexanol y 30 partes de ácido acético acuoso al 30%. Después de dilución con 300 partes de agua caliente, se agrega la solución a 500 partes de goma arábiga como espesante. Finalmente se agregan 30 partes de nitrato de zinc a la pasta de impresión.

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

EJEMPLO 127

30 Se introduce material textil de tereftalato de polietileno modificado con ácido en un baño de teñido acuoso a 20°C que comprende 10 partes/l de sulfato de sodio, 1 parte/l de

poliglicoléter de alcohol fenílico (50 moles de óxido de etileno/mol de alcohol oleílico), 10 partes/l de cloruro de dimetil dibencildodecilamonio y 0,15 partes/l del colorante descrito en el Ejemplo 2. Después de ajustar el pH a 4-5 con ácido acético, el material textil se tiñe a un licor en relación de 40:1.

Se eleva lentamente el hervor en 30 min, y se mantiene a esta temperatura durante 60 min. Después de enjuague y secado se obtiene una tonalidad rojo-violeta brillante.

EJEMPLO 128

Se introduce material textil de poliamida modificada con ácido a 40°C en un baño de teñido acuoso que contiene 10 partes/l de acetato de sodio, 2 partes/l de poliglicoléter de alcohol oleílico (50 moles de óxido de etileno/mol de alcohol oleílico) y 0,3 partes del colorante descrito en el Ejemplo 2. 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. Después de enjuagar y teñir, se obtiene un teñido rojo-violeta brillante.

20

N o t a

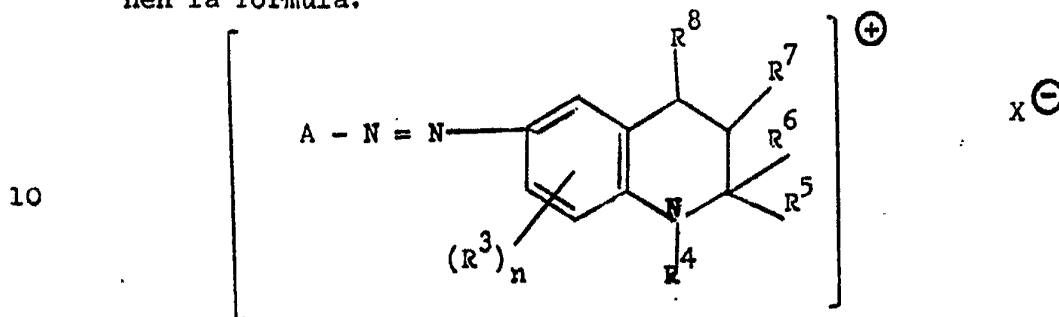
=====

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 dos solicitudes de patentes presentadas en Inglaterra con los Nos. 53549/74 de 11 de diciembre de 1.974 y 11640/75 de 20 de marzo de 1.975; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido in-

30

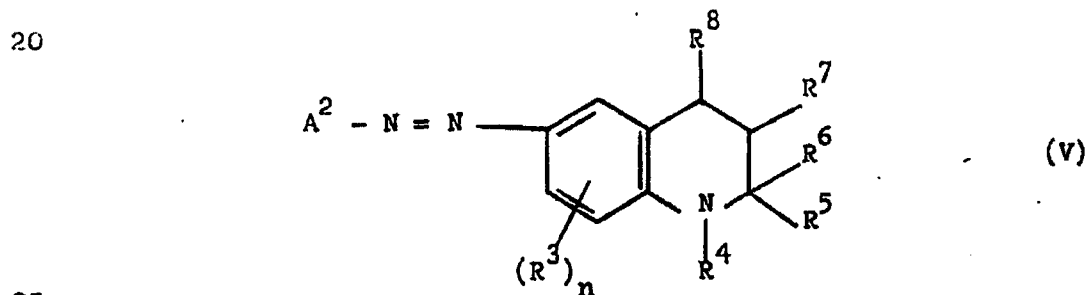
vento, por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para preparar colorantes azoicos, caracterizándose por lo siguiente:

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



15

donde A es el residuo de un triazol cuaternizado; R³ es un sustituyente no ionogénico, n es 0, 1, 2 ó 3; R⁴ es hidrógeno o un grupo alquilo, alqueniilo, cicloalquilo o aralquilo opcionalmente sustituido; R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son cada uno hidrógeno, metilo, etilo o propilo y dos o tres de R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son hidrógeno y X es un anión; caracterizado porque comprende alquilar un compuesto de fórmula:



25

donde R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ y n son tal como se han definido anteriormente y A² es el residuo de 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.

5 Esta Memoria consta de 41 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 DIC. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. GONZALEZ ACEVEDO Y MODI
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández

