



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO <b>444.572</b>	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION		

**PATENTE DE INVENCION**

(18) PRIORIDADES: (4) NUMERO <b>2990/75</b>	(6) FECHA <b>23 de Enero de 1.975</b>	(23) PAIS <b>Inglaterra</b>
---	--	--------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(9) CLASIFICACION INTERNACIONAL <b>C09B//D06P</b>	(24) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(25) TITULO DE LA INVENCION <b>PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS SOLUBLES EN AGUA.</b>
--

(7) SOLICITANTE (ES) <b>IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.</b>
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE <b>Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.</b>
---

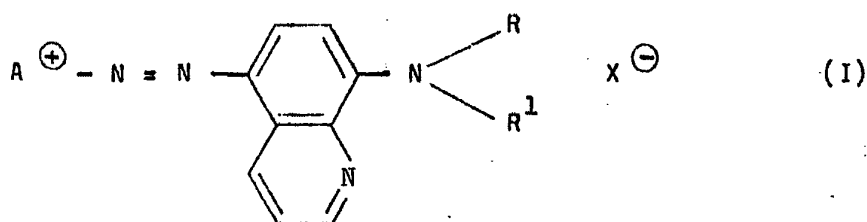
(72) INVENTOR (ES)
--------------------

(73) TITULAR (ES)
-------------------

(74) REPRESENTANTE <b>D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.</b>
--

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar nuevos colorantes azoicos solubles en agua, útiles para el teñido de materiales poliméricos sintéticos en forma de cintas, fibras, películas, hilos y materiales textiles en general. Los colorantes son particularmente valiosos para el teñido de polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y de dicianoetileno y también poliésteres y poliamidas modificados con ácidos.

Según la presente invención, se proporcionan colorantes azoicos, libres de grupos ácido carboxílico y ácido sulfónico, de fórmula I:

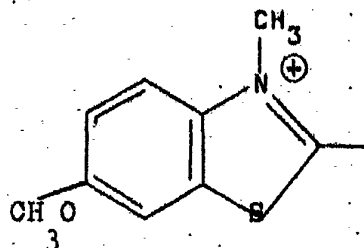
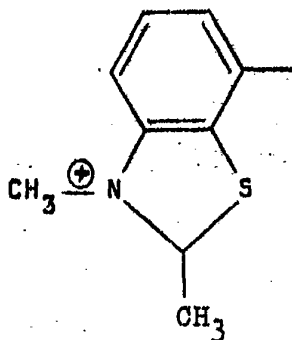
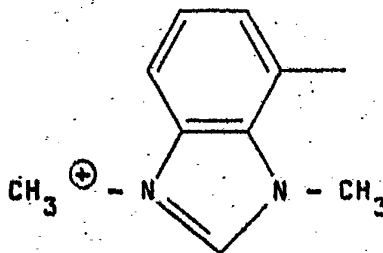
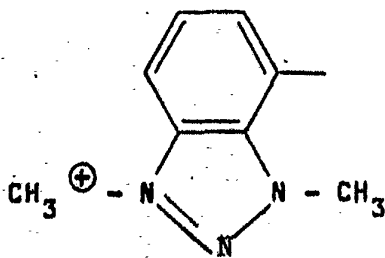
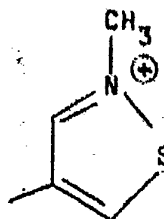
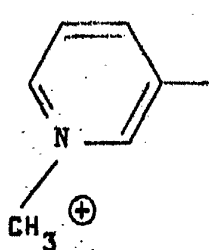


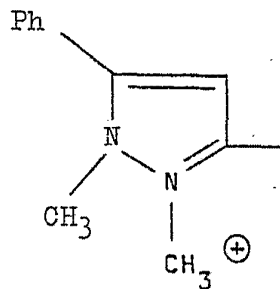
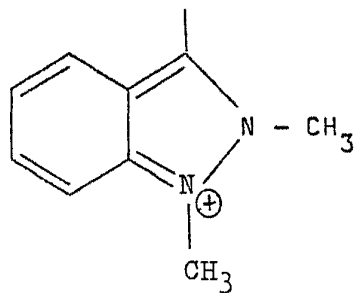
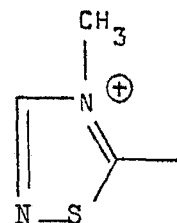
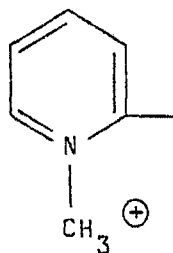
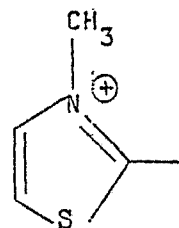
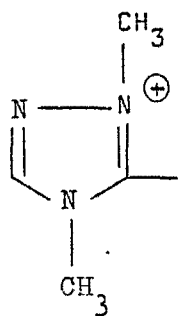
en donde A<sup>+</sup> es un grupo heterocíclico cargado positivamente, X<sup>-</sup> es un anión, R es hidrógeno ó un grupo alquilo, arilo, aralquilo ó cicloalquilo, opcionalmente sustituido, R<sup>1</sup> es hidrógeno ó un grupo alquilo ó aralquilo opcionalmente sustituido y el anillo quinolina puede estar sustituido adicionalmente.

El anillo heterocíclico A puede llevar sustituyentes tales como grupos alquilo, cicloalquilo, aralquilo, alcoxi, aralcoxi, arilo, alcocarbonilo, aciloxi, arilazo, acilamino, carbamilo, sulfamilo, alquilsulfonilo, alquilmercapto, aralquilmercapto, dialquilamino, nitro, ciano y trifluorometilo y átomos de halógeno.

Ejemplos de sustituyentes específicos incluyen cloro, bromo, trifluorometilo, ciano, nitro, hidroxilo, acetamido, formamido, aminosulfonilo y grupos mono- y dialquilo inferior-aminosulfonilo, fenilaminosulfonilo, aminocarbonilo, etilaminocarbonilo, metoxi, etoxi, fenoxi, metilsulfonilo, etilsulfonilo, fenilsulfonilo, beta-hidroxietoxi, beta-cloroetoxi, beta-metoxietoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, ciclohexiloxycarbonilo, fenilo, fenilamino, ciclohexilamino, bencilo y feniltio.

Ejemplos de A en donde existe una carga positiva en uno de los heteroátomos del anillo heterocíclico incluyen:





5

Cualquiera de los anillos anteriores puede estar sustituido con los sustituyentes que contienen grupos no catiónicos que han sido indicados anteriormente.

10

Aunque en la totalidad de las estructuras de anillos heterocíclicos anteriores, el radical cuaternizante ha sido indicado como metilo, ésto debe considerarse sólomente con fines ilustrativos. En lugar del grupo metilo, puede estar presente, como radical cuaternizante, cualquier radical alquilo ó aralquilo ópcionalmente sustituido.

Ejemplos de tales radicales cuaternizantes incluyen: metilo, etilo, propilo, butilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-acetoxietilo, alilo, bencilo, ciclohexilo, 2-feniletilo, 2-carbamiletilo, 2-carbamoil-2-metiletilo, metoxietilo, metilcarboniletilo, 2-hidroxietilo, 2-cianoetilo y 2-carbamoil etilo.

El anillo quinclina de la fórmula I puede estar sustituido adicionalmente, por ejemplo puede estar presentes como sustituyentes, grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo y butilo, átomos de halógeno tales como cloro ó bromo, alcoxi tal como metoxi, etoxi y fenoxi, hidroxí, nitro, amino y acilamino tal como formamido, acetilamino y propionil amino.

R puede ser hidrógeno ó un grupo alquilo, arilo, aralquilo ó cicloalquilo opcionalmente sustituido.

Ejemplos de R incluyen hidrógeno, alquilo tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, n-hexilo, cicloalquilo tal como ciclohexilo, aralquilo tal como bencilo sustituidos en el anillo, arilo tal como fenilo, o-, m- y p-tolilo, o- y p-metoxifenilo, p-dialquilaminofenilo, o-, m- y p-nitrofenilo, o- y p-clorofenilo, o- y p-alcoxicarbonilfenilo, o- y p-aciloxifenilo, o-, m- y p-acilaminofenilo, alquilo sustituido tales como 2-cloroetilo, 2-acetoxietilo, 2-hidroxietilo, 2-cianoetilo, 2-carbamiletilo y radicales insaturados tal como alilo.

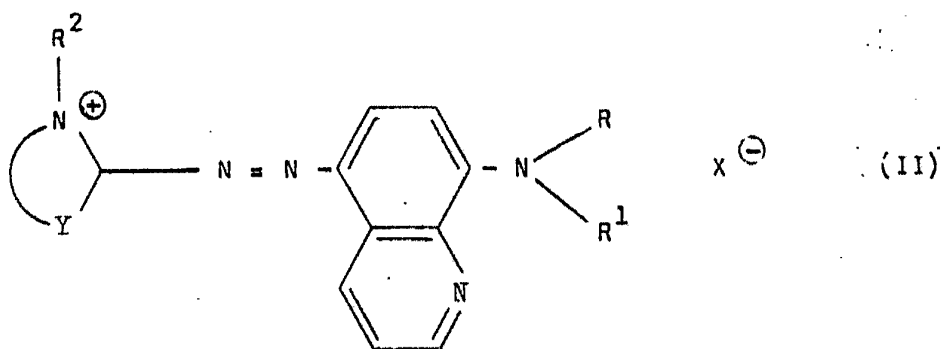
Ejemplos R<sup>1</sup> incluyen hidrógeno, grupos alquilo tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y n-hexilo, grupos aralquilo tales como bencilo y grupos bencilo sustituidos en el anillo, cicloalquilo tal como ciclohexilo, alquilo sustituido tal como 2-cloroetilo, 2-acetoxietilo, 2-

-hidroxietilo, 2-cianoetilo, 2-carbamiletilo, y alquenilo tal como alilo.

5 Como aniones representados por X, se pueden mencionar, por ejemplo, aniones de ácidos inorgánicos tales como cloruro, tetraclorocincato, bisulfato, sulfato, tetrafluoroborato, sulfamato, nitrato, fosfato y fluoruro, y aniones de ácidos orgánicos tales como metosulfato, etosulfato, metilsulfonato, p-tolilsulfonato, acetato, oxalato, hidrógenooxalato y formato. En aquellos casos en donde el anión es polivalente, los colorantes solubles en agua contendrán una proporción molar correspondiente de la parte catiónica del colorante.

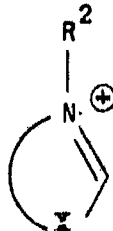
10 Una clase de colorantes de la presente invención es aquella en donde A es un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno cuaternizado en el anillo, es decir un grupo ciclamonio en combinación con el cromóforo.

15 Esta clase de colorantes tiene la fórmula general II:



20 en la que R y R<sup>1</sup> se definen como anteriormente, R<sup>2</sup> es un radical cuaternizante que es un grupo alquilo ó aralquilo opcionalmente sustituido, Y es el resto del grupo heterocíclico cuaternizado.

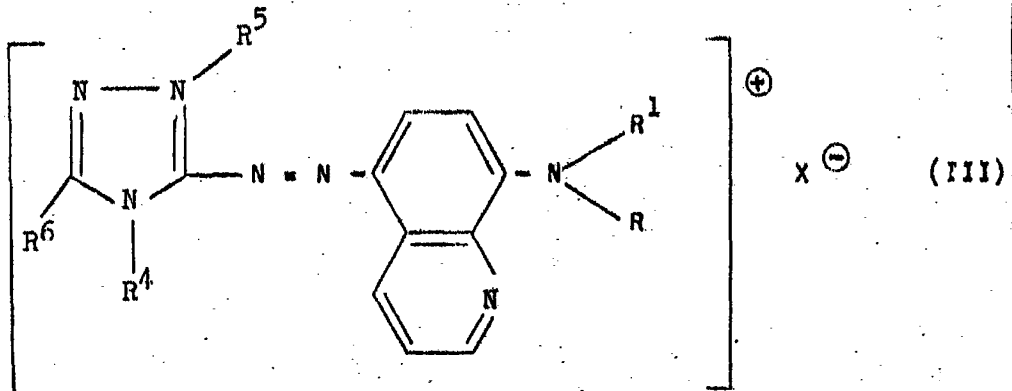
Ejemplos del grupo:



5.

incluyen triazolío, particularmente 1,2,4-triazolío, benzotiazolío, bencimidazolío, tiadiazolío, pirazolío, tiazolío y piridinío.

Una clase particularmente preferida de colorantes es aquella en donde el grupo A es un residuo 1,2,4-triazolío, por ejemplo aquellos colorantes de fórmula III:



10

en la que R y R<sup>1</sup> se definen como anteriormente, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son radicales alquilo ó aralquilo opcionalmente sustituido y R<sup>6</sup> es hidrógeno ó un grupo arilo, alquilo ó aralquilo opcionalmente sustituido.

15

Ejemplos de radicales R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son los radicales cuaternizantes indicados anteriormente.

Ejemplos de R<sup>6</sup> incluyen hidrógeno, metilo, etilo,

bencilo, fenilo, p-nitrofenilo, m-tolilo, ciclohexilo, p-clo-  
rofenilo, p-metoxifenilo, metiltio, metoxi, metoxicarbonilo  
y aminocarbonilo.

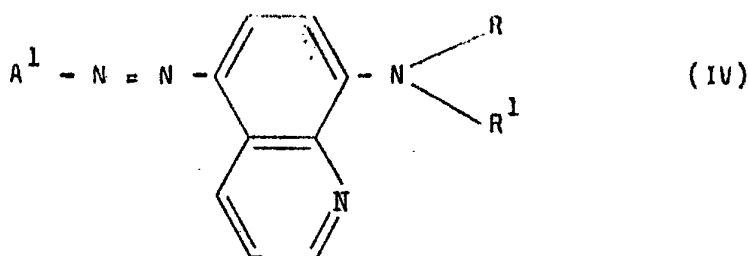
5 Colorantes particularmente preferidos de fórmulas  
II y III, son aquellos en donde  $R^1$  es hidrógeno.

En particular se prefieren también aquellos colo-  
rantes en donde R representa un grupo alquilo ó alquilo sus-  
tituido de 1 a 6 átomos de carbono.

10 Al gunos de los colorantes de esta invención pue-  
den existir en diversas formas isoméricas, en función de que  
átomos de nitrógeno lleven los sustituyentes cuaternarios, por  
ejemplo los colorantes triazolio; por conveniencia, los colo-  
rantes solamente han sido formulados en una de estas formas,  
pero debe entenderse que la presente invención incluye dentro  
15 de su alcance los colorantes en cualquiera de las formas iso-  
méricas posibles.

Cuando se utiliza el término alquilo inferior ó al-  
coxi inferior, en esta memoria, se quiere dar a entender un  
grupo alquilo ó alcoxi que tiene respectivamente de 1 a 4 áto-  
20 mos de carbono.

El procedimiento de la invención para preparar di-  
chos colorantes comprende alquilar un compuesto de fórmula:



25 en donde R y  $R^1$  se definen como anteriormente y  $A^1$  es un resi

duo heterocíclico que contiene al menos un átomo de nitrógeno sin cuaternizar.

5 Como ejemplos de radicales alquilantes, se pueden mencionar: haluros de alquilo tales como cloruros de metilo, etilo, propilo y butilo y los correspondientes bromuros, haluros de alqueno tal como cloruro ó bromuro de alilo, haluros de aralquilo tal como cloruro ó bromuro de bencilo, sulfatos de dialquilo tales como sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, sulfato de dipropilo y sulfato de dibutilo, ésteres alquílicos de arilsulfonatos, tales como p-toluenosulfonato de metilo y etilo y otros ésteres de alquilo inferior de ácidos minerales fuertes ó sulfonatos orgánicos. Otros agentes alquilantes pueden llevar asimismo sustituyentes, por ejemplo cloropropionitrilo, bromopropionamida y bromohidrina.

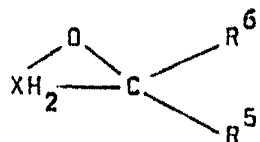
10 La reacción entre el agente alquilante/cuaternizante y el colorante de fórmula IV, se puede efectuar sin adición de otros disolventes ó se puede llevar a cabo de nuevo en un disolvente orgánico inerte, tal como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenzeno, acetona, tetracloruro de carbono, tetracloroetano, percloroetileno, cloroformo, dimetilformamida, acetonitrilo, ácido acético, ácido fórmico ó 2-etoxietanol. La alquilación se puede efectuar también en fase acuosa opcionalmente en presencia de un disolvente orgánico. El agente de alquilación se puede utilizar en un exceso considerable, por ejemplo de hasta 6 moles por cada mol de colorante. Temperaturas adecuadas son las de 20 a 150° C. y particularmente 20 - 90° C. La inclusión de un agente aceptor de ácido es con frecuencia beneficioso. Dichos agentes incluyen óxido de magnesio, carbonato sódico y potásico, bicarbonato sódico y potásico, carbonato de magnesio y calcio, aceta-

to potásico ó mezclas de tales agentes.

La alquilación se puede efectuar también por reacción, por ejemplo, con acrilamida en un ácido orgánico ó mineral tal como ácido acético, fórmico ó clorhídrico, ó mezclas de éstos, a temperaturas entre 50 y 100° C.

5

La alquilación se puede efectuar también por reacción con óxido de etileno ó sus derivados de fórmula:



en donde R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan hidrógeno ó un grupo alquilo inferior opcionalmente sustituido.

10

Esta reacción se efectúa en un disolvente en presencia de un ácido mineral ó orgánico que proporciona el anión X, a temperaturas de 10 a 100° C. y preferiblemente 40 - 90° C. Acidos adecuados incluyen: sulfúrico, clorhídrico, bromhídrico, fosfórico, bencenosulfónico, toluenosulfónico, fórmico, acético ó propiónico. Tales ácidos pueden servir también como disolventes ó se pueden usar en mezcla entre sí ó con otro disolvente orgánico, tal como dimetilformamida, acetonitrilo, dioxano, tetrahidrofurano, clorobenceno, tolueno, xileno, nitrobenzono, acetona ó metiletilcatona.

15

20

Cuando la reacción se efectúa en disolventes orgánicos hidrofóbicos, el colorante alquilado es normalmente insoluble y se puede aislar por filtración. Si se desea, el colorante alquilado se puede aislar a partir de la solución acuosa por precipitación en forma de una sal, tal como tetraclorocincato, obtenido añadiendo cloruro de zinc a la solu-

25

ción acuosa.

Como resultado de la alquilación, el colorante se puede obtener, por ejemplo, en forma del cloruro, bromuro ó metosulfato según el agente alquilante usado. En el caso de que se requiera el colorante en forma de sal de un anión diferente, entonces el anión se puede reemplazar por otro por métodos conocidos, por ejemplo por metatesis.

Los colorantes azóicos insolubles, útiles como materiales de partida en el procedimiento anterior, se pueden preparar por diazotación de un compuesto aminoheterocíclico seguido por copulación del compuesto diazo con un derivado de 8-aminoquinolina adecuado.

Ejemplos de compuestos que pueden utilizarse como componentes diazóicos, 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,
- 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-metiltio-1,2,4-triazol,
- 3-amino-5-etiltio-1,2,4-triazol,
- 3-amino-5-propiltio-1,2,4-triazol,

- 3-amino-5-butiltio-1,2,4-triazol,  
3-amino-5-benciltio-1,2,4-triazol,  
3-amino-5-feniltio-1,2,4-triazol,  
3-amino-5-metoxi-1,2,4-triazol,  
5 3-amino-5-etoxi-1,2,4-triazol,  
3-amino-5-propoxi-1,2,4-triazol,  
3-amino-5-butoxi-1,2,4-triazol,  
3-amino-5-fenoxi-1,2,4-triazol,  
3-amino-5-metoxicarbonil-1,2,4-triazol (- homólogos de  
10 éstares superiores),  
1-bencil-3-aminocarbonil-1,2,4-triazol,  
1-metil-3-amino-1,2,4-triazol,  
1-etil-3-amino-1,2,4-triazol,  
1-bencil-3-amino-1,2,4-triazol,  
15 1-bencil-5-metil-3-amino-1,2,4-triazol,  
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,  
20 1,5-difenil-3-amino-1,2,4-triazol,  
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,  
2-amino-6-metoxibenzotiazol,  
25 2-amino-6-clorobenzotiazol,  
2-amino-6-tiocianatobenzotiazol,  
4-aminopiridina,  
3-aminopiridina,  
5-aminoisotiazol,  
30 4-aminobenzotiazol,

4-aminobencimidazol,  
7-aminobenzotiazol,  
2-aminotiazol,  
3-aminopirazol,  
3-aminoindazol.

5

Ejemplos de 8-aminoquinolinas que pueden ser usadas como componentes de copulación, incluyen:

8-aminoquinolina,  
8-N-metilaminoquinolina,  
8-N-n-propilaminoquinolina,  
8-N-n-hexilaminoquinolina,  
8-N-isopropilaminoquinolina,  
8-N-n-butilaminoquinolina,  
8-N,N-dietilaminoquinolina,  
8-N-beta-cianoetilaminoquinolina,  
8-N-(beta-cianoetil)-N-etilaminoquinolina,  
8-N-bencilaminoquinolina,  
8-anilinoquinolina,  
8-N-acetilaminoquinolina,  
8-N-ciclohexilaminoquinolina,  
8-amino-2,4-dimetilquinolina,  
8-N-etilamino-2,4-dimetilquinolina,  
8-amino-2-metilquinolina,  
8-N-etilamino-2-metilquinolina,  
8-N-etilaminoquinolina,  
8-amino-2-cloroquinolina,  
8-N-etilamino-2-cloroquinolina.

10

15

20

25

Los colorantes de la presente invención se pueden utilizar para teñir materiales poliméricos sintéticos, mediante aplicación a partir de un baño acuoso. Los presentes colo-

30

rantes proporcionan valiosas tonalidades brillantes de elevada resistencia tórrica.

5 En particular, los colorantes de la invención son valiosos para teñir materiales de poliacrilonitrilo, pudiéndose aplicar a estos materiales a partir de baños de teñido ácidos, neutros ó ligeramente alcalinos ( es decir, pH de 3 a 8) a temperaturas entre 40 y 120° C. ó mediante técnicas de estampación utilizando pastas de estampación espesadas. Se obtienen teñidos de tonalidades rojas a violetas, brillantes, de excelentes propiedades de solidez al lavado, transpiración y pliegado a la luz.

10 Los colorantes de la presente invención se pueden emplear para el teñido de materiales textiles poliméricos, particularmente polímeros y copolímeros de acrilonitrilo, mediante el proceso de estampación por transferencia en húmedo. En este proceso, se estampa un soporte, tal como papel, con un tinta que contiene un colorante, se coloca el soporte estampado en contacto con un material textil y el conjunto se somete entonces a presión térmica bajo condiciones húmedas, transfiriéndose el colorante al material textil.

15 La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se diga lo contrario. Cuando las partes se ofrecen en volúmen, la relación de peso a volúmen es equivalente a la existente entre gramo y mililitro.

#### EJEMPLO 1

25 Se disuelven 2,84 partes de 3-amino-1,2,4-triazol en 12 partes de agua conteniendo 1,8 partes de ácido sulfúrico (densidad específica 1,84). Se añaden 12 partes de ácido

acético glacial y la solución se enfría a 5 - 10° C. Se añaden entonces 6,4 partes de solución de nitrito sódico 5N y la mezcla se agita a 5 - 10° C. durante media hora. El exceso de ácido nítrico se elimina por adición de unas cuantas gotas de una solución de ácido sulfámico al 20 % p/p. Esta solución se  
5 añade a 5,16 partes de 8-etilaminoquinolina en 300 partes de agua y 36 partes de ácido clorhídrico (36° Tw.). Se añade entonces acetato sódico hasta que comienza a separarse el producto. Después de agitar durante 2 horas a temperatura ambiente,  
10 el producto se filtra, se lava con agua, se seca entonces a 60° C. para producir 5,8 partes de un sólido rojo.

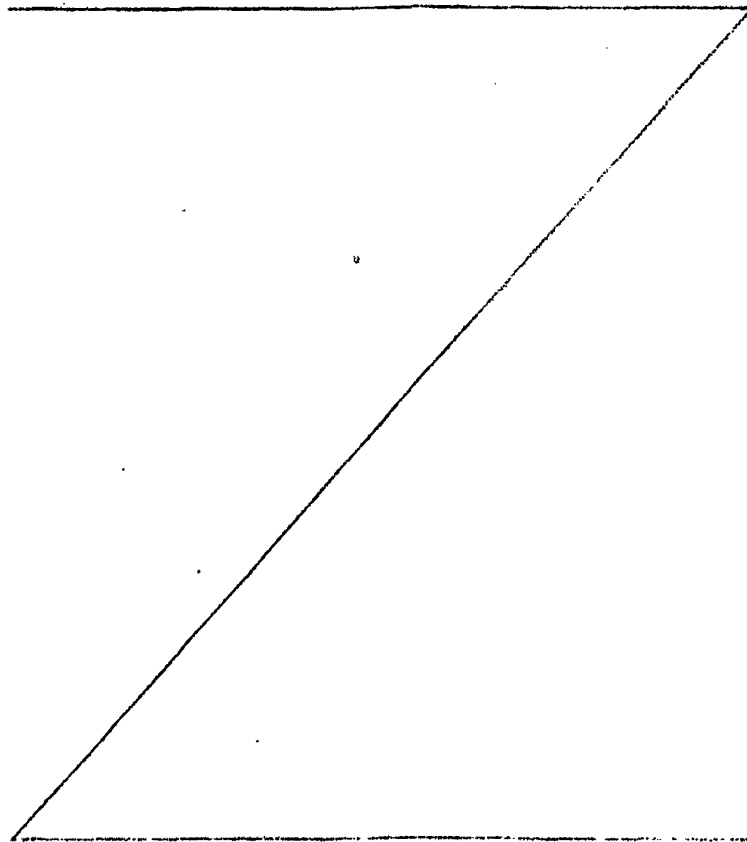
Se agitan 1,94 partes de este sólido, a 75 - 80° C. con 0,67 partes de óxido de magnesio y 30 partes de ácido acético glacial. Se añaden 3,53 partes de sulfato de dimetilo y la mezcla se agita entonces a 75 - 80° C. durante 2 horas.  
15 La mezcla se introduce en 150 partes de agua, tras lo cual se tamiza a través de supercel hyflo. La torta de hyflo se lava entonces con agua y se añade sal a los licores combinados para que la concentración sea de 15 % p/v. Se añaden también  
20 5 partes de solución de cloruro de zinc al 100 % p/v y, después de agitar durante 30 minutos, se filtra el precipitado. El producto se purifica por disolución en 100 partes de agua tras lo cual se filtra a través de hyflo. La torta de hyflo se lava con porciones de 50 partes de agua y el producto se  
25 precipita por adición, a los licores combinados, de 1 parte de solución de cloruro de zinc al 100 % y 10 % de sal. El producto se seca a 80° C. para dar un colorante que tinte las fibras acrílicas en tonalidades rojo azuladas brillantes de excelente solidez a la luz, lavado y plegado con vapor de agua.

30 La 8-etilaminoquinolina se prepara por reacción de

8-hidroxiquinolina con etilamina y bisulfato sódico acuoso, es decir mediante una reacción Bucherer.

5 En la siguiente Tabla se muestran otros colorantes preparados por métodos similares al descrito anteriormente en el Ejemplo 1; la segunda columna describe el componente diazo heterocíclico, la tercera columna describe el componente de copulación 8-aminoquinolina y la columna final describe la tonalidad impartida a fibras acrílicas por el colorante soluble en agua obtenido después de la alquilación con sulfato de dimetilo.

10

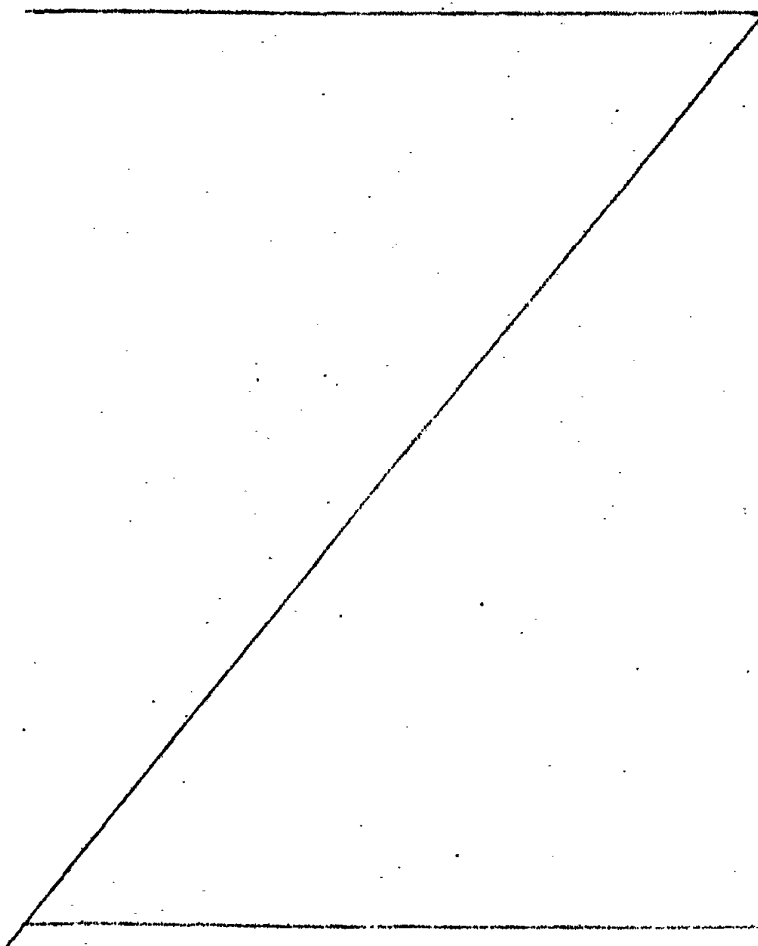


Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación	Tonalidad sobre fibras acrílicas
2	3-amino-1,2,4-triazol	8-aminoquinolina	rojo
3	"	8-n-propilaminoquinolina	rojo azulado
4	"	8-ciclohexilaminoquinolina	"
5	"	8-n-hexilaminoquinolina	"
6	"	8-iso-propilaminoquinolina	"
7	"	8-n-butilaminoquinolina	"
8	"	8-dietilaminoquinolina	violeta
9	"	8-beta-cianoetilaminoquinolina	rojo
10	"	8-N-beta-cianoetil-N-etilaminoquinolina	rojo azulado
11	"	8-bencilaminoquinolina	rojo azulado
12	"	8-anilinoquinolina	violeta
13	6-metoxi-2-amino-benzotiazol	8-etilaminoquinolina	azul
14	"	8-aminoquinolina	rojo azulado
15	"	8-anilinoquinolina	azul verdoso
16	2-aminotiazol	"	azul
17	"	8-etilaminoquinolina	violeta
18	"	8-ciclohexilaminoquinolina	"
19	"	8-β-cianoetilaminoquinolina	violeta rojizo
20	"	8-aminoquinolina	rojo azulado
21	"	8-N-beta-cianoetil-N-etilaminoquinolina	violeta
22	"	8-amino-2,4-dimetilquinolina	rojo

Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación	Tonalidad sobre fibras acrílicas
23	2-aminotiazol	8-β-cianoetilamino-2,4-dimetilquinolina	rojo azulado
24	6-metoxi-2-amino-benzotiazol	8-metilaminoquinolina	azul
25	6-metoxi-2-amino-benzotiazol	8-N-beta-cianoetil-N-etilaminoquinolina	azul
26	3-amino-1,2,4-triazol	8-β-cianoetilamino-2,4-dimetilquinolina	rojo azulado
27	"	8-etilamino-2,4-dimetilquinolina	"

En la siguiente Tabla se muestran otros colorantes preparados por métodos similares al descrito en el Ejemplo 1. La segunda columna describe el componente diazo heterocíclico, la tercera columna describe el componente de copulación de 8-aminoquinolina, la cuarta columna indica el grupo introducido por el agente cuaternizante y la columna final describe la tonalidad impartida a fibras de poliacrilonitrilo por los colorantes solubles en agua.

5



Ej.	Componente diazo	Componente de copulación	Grupo cuaternario introducido	Tonalidad sobre fibras acrílicas
28	3-aminopiridina	8-etilaminoquinolina	CH <sub>3</sub> -	rojo
29	"	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	"
30	"	8-ciclohexilaminoquinolina	"	"
31	4-aminoisotiazol	"	"	violeta
32	"	8-etilaminoquinolina	"	violeta
33	"	"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
34	4-aminobenz-1,2,3-triazol	"	CH <sub>3</sub> -	rojo
35	4-aminobenzimidazol	"	"	"
36	4-amino-2-metilbenzimidazol	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	"
37	4-amino-2-metilbenzimidazol	8-propilaminoquinolina	-CH <sub>3</sub>	rojo
38	2-aminopiridina	8-etilaminoquinolina	"	"
39	3-aminoindazol	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	violeta
40	3-amino-5-fenilpirazol	"	-CH <sub>3</sub>	rojo
41	6-metoxi-2-aminobenzotiazol	8-(N,N-dietilamino)quinolina	"	amarillo-verdoso

Ej.	Componente diazo	Componente de copulación	Grupo cuaternario introducido	Tonalidad sobre fibras acrílicas
42	6-metoxi-2-amino-benzotiazol	8-amino-2,4-dimetilquinolina	-CH <sub>3</sub>	azul medio
43	3-amino-5-metil-1,2,4-triazol	8-etilaminoquinolina	"	rojo-azulado
44	3-amino-5-fenil-1,2,4-triazol	"	"	"
45	"	8-anilinoquinolina	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	violeta
46	"	8-β-cianoetil/anilina	"	rojo-azulado
47	3-amino-5-ciclohexil-1,2,4-triazol	8-etilaminoquinolina	-CH <sub>3</sub>	"
48	3-amino-5-etoxi-1,2,4-triazol	"	"	"
49	3-amino-5-metoxi-carbonil-1,2,4-triazol	"	"	rojo
50	1-etil-3-amino-1,2,4-triazol	"	"	rojo-azulado
51	"	8-anilinoquinolina	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	violeta
52	1,5-dimetil-3-amino-1,2,4-triazol	8-etilaminoquinolina	-CH <sub>3</sub>	rojo-azulado
53	1-etil-5-fenil-3-amino-1,2,4-triazol	"	"	violeta
54	1,5-difenil-3-amino-1,2,4-triazol	8-etilaminoquinolina	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	violeta
55	3-amino-1,2,4-triazol	8-(4'-metoxianilino)quinolina	-CH <sub>3</sub>	azul-rojizo
56	2-amino-6-cloro-benzotiazol	8-etilaminoquinolina	-CH <sub>3</sub>	azul
57	4-aminopiridina	"	"	rojo azulado

Ej.	Componente diazo	Componente de copulación	Grupo cuaternario introducido	Tonalidad sobre fibras acrílicas
58	4-aminopiridina	8-anilinoquinolina	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	violeta
59	5-aminoisotiazol	8-etilaminoquinolina	$-\text{CH}_3$	azul
60	"	8-ciclohexilaminoquinolina	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	azul
61	"	"	$-\text{CH}_3$	"
62	7-aminobenzotiazol	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	violeta
63	3-aminopirazol	"	$-\text{CH}_3$	rojo
64	3-amino-1,2,4-triazol	8-etilaminoquinolina	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	rojo-azulado
65	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	rojo-azulado
66	"	"	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	"
67	"	"	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	"
68	"	"	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	"
69	"	"	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CONH}_2$	"
70	"	$\beta$ -butilaminoquinolina	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"
71	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	"

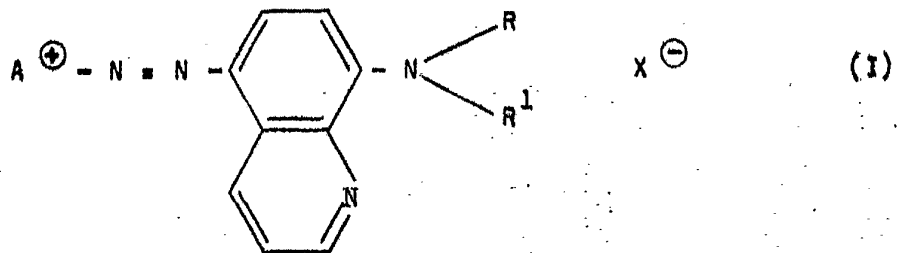
Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5

REIVINDICACIONES

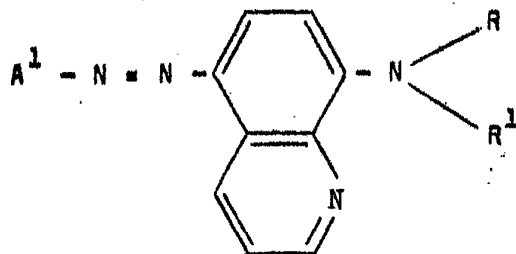
1a.- Procedimiento para preparar colorantes azóicos solubles en agua, libres de grupos ácido carboxílico y ácido sulfónico, de fórmula I:

10



en la que  $A^{\oplus}$  es un grupo heterocíclico cargado positivamente,  $X^{\ominus}$  es un anión, R es hidrógeno ó un grupo alquilo, arilo, aralquilo ó cicloalquilo, opcionalmente sustituido,  $R^1$  es hidrógeno ó un grupo alquilo ó aralquilo opcionalmente sustituido y el anillo quinolina puede estar sustituido adicionalmente; caracterizado porque se alquila un compuesto de fórmula:

15



en la que  $A^1$  es un residuo heterocíclico que contiene al menos un átomo de nitrógeno sin cuaternizar,  $R$  y  $R^1$  se definen como anteriormente y el anillo quinolina puede estar sustituido adicionalmente.

5

2º.- Procedimiento para preparar colorantes azóicos solubles en agua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid 27 JUN 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: L. Gato Fernández

