



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	449.337	
	42	FECHA DE PRESENTACION	
		28-6-76	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	51	NUMERO			
		8466/75			Suiza
			30-6-75		

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B		

64	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES.

71	SOLICITANTE (S)
	SANDOZ AG

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	CH-4002 Basle, Suiza

72	INVENTOR (ES)
	Manfred Greve y Helmut Moser, de nacionalidad alemana.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS

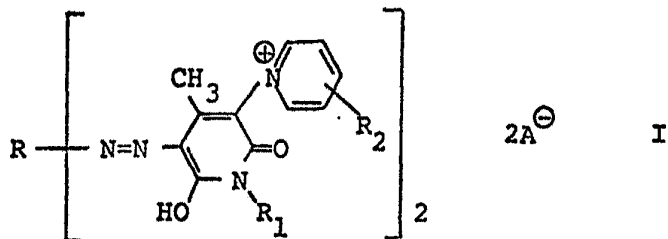
La presente invención se refiere a compuestos azoicos.

La invención proporciona colorantes dis- y trisazoicos biscatiónicos exentos de grupos sulfo y que contienen componentes
5 de copulación terminales los cuales son radicales 4-metil-6-hidroxi-
3-N-piridinio-piridona-2 acoplados a la posición 5 del ciclo piridona.

Los colorantes producidos de acuerdo con la invención pueden ser simétricos o asimétricos. El átomo de nitrógeno de la
10 piridona puede ser, por ejemplo, sin sustituir, es decir, unido a un átomo de hidrógeno, o bien estar sustituido por un radical alquilo (que, por su parte, puede estar sustituido), o por un grupo amino terciario. El grupo piridinio puede estar sustituido asimismo,
15 por ejemplo, por un radical alquilo o alcoxi (que, por su parte pueden estar sustituidos). La naturaleza de cada sustituyente no es crítica a condición de que sea compatible con la producción de colorantes azoicos básicos y con la utilización de tales compuestos como colorantes básicos. Los sustituyentes apropiados pueden encontrarse en la literatura especificada.

20 Cuando el nitrógeno del ciclo piridona está sustituido, los sustituyentes preferidos son los radicales alquilo C_1-C_4 de cadena recta o ramificada, sin sustituir o estando sustituidos por un grupo hidroxí (el grupo hidroxí estando, desde luego, separado del átomo de nitrógeno por dos átomos de carbono, como mínimo), y los
25 radicales de fórmula $-NR_3R_4$, en la que cada una de R_3 y R_4 significa, independientemente la una de la otra, un radical alquilo C_1-C_4 de cadena recta. Cuando el radical piridinio está sustituido, como sustituyentes preferidos entran en consideración los radicales alquilo C_1-C_4 de cadena recta, sin sustituir o estando sustituidos
30 por un radical hidroxí, y los radicales alcoxi C_1-C_4 .

Los compuestos preferidos están representados por la fórmula I,



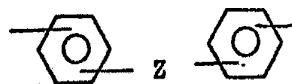
en la que R significa el radical de un compuesto diamino capaz de ser tetrazoado,

R₁ significa hidrógeno; alquilo C₁-C₄, sin sustituir o estando sustituido por un grupo hidróxi; o un radical -NR₃R₄, en donde R₃ y R₄ significan, independientemente la una de la otra, radicales C₁-C₄ de cadena recta, prefiriéndose que ambos símbolos sean metilo,

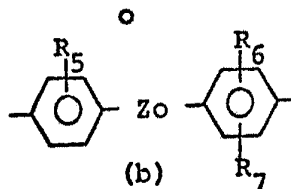
R₂ significa hidrógeno; un radical alquilo C₁-C₄ de cadena recta, sin sustituir o estando sustituido por un grupo hidroxilo; o un radical alcoxi C₁-C₄, y A[⊖] significa un anión.

Como puede apreciarse, en los compuestos trisazoicos, el símbolo R contiene un enlace azoico mientras que en los compuestos disazoicos, el símbolo R es libre de tal enlace.

El símbolo R tiene, de preferencia, un significado de R', o sea 1,4-fenileno, 2,7-fluoreno o bien un radical:



(a)



(b)

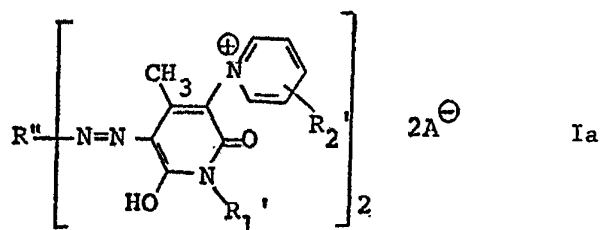
en donde Z está enlazada en la posición meta o para con relación a los enlaces libres y significa un enlace directo (Z₁), un radical alquileno C₁-C₆ (Z₂) de cadena recta o rami-

Cuando R_1 significa un radical alquilo sin sustituir, éste es, de preferencia, metilo o etilo; estando sustituido por hidroxilo, dicho radical alquilo contiene, de preferencia, 2 ó 3 átomos de carbono y el grupo hidroxilo se halla preferentemente en la posición β . Las significaciones preferidas de R_1 son las indicadas más adelante para R_1' , en particular las indicadas para R_1'' .

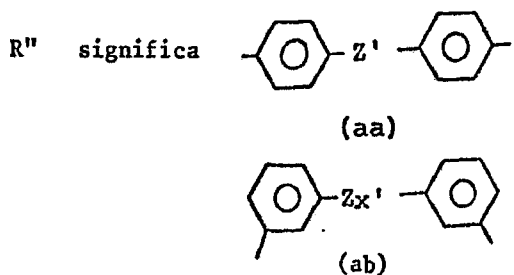
Cuando R_2 significa un radical alquilo sin sustituir, éste es preferentemente metilo; estando sustituido por hidroxilo, dicho radical alquilo contiene, de preferencia, 2 átomos de carbono y el grupo hidroxilo se halla en el átomo de carbono en la posición β . Cuando R_2 es alcoxi, éste es, de preferencia, metoxi. Las significaciones preferidas de R_2 son las indicadas más adelante para R_2' , en particular las indicadas para R_2'' .

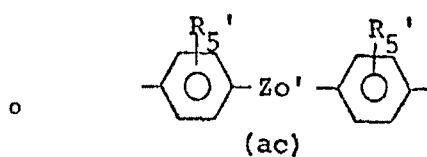
Por halógeno, tal como usado aquí, se entiende cloro, bromo o flúor, prefiriéndose, sin embargo, el cloro.

Como primera clase de compuestos particularmente preferidos pueden citarse los compuestos que corresponden a la fórmula Ia,



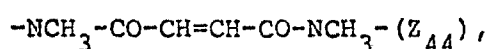
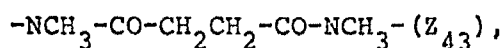
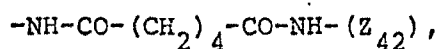
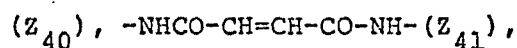
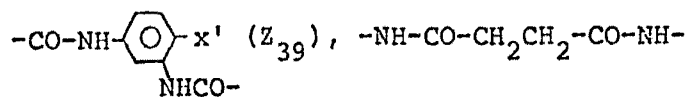
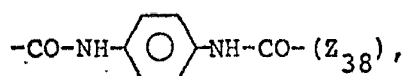
en la que R_1' significa hidrógeno, metilo, etilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ o $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$, preferentemente hidrógeno o metilo,
 R_2' significa hidrógeno, metilo, metoxi o 2-hidroxietilo, preferentemente hidrógeno o metilo, y



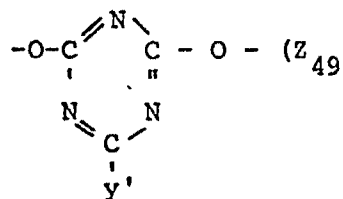
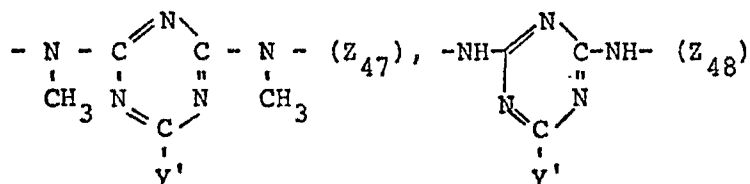
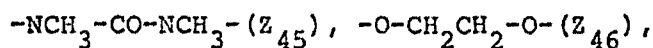


en donde Z' es Z₅', Z₆', Z₇', Z₁₀', Z₁₁', Z₁₆', Z₁₇', Z₁₈', Z₂₂',
Z₂₃', Z₂₄', Z₂₅', Z₂₆', Z₂₇', Z₂₈', Z₂₉', Z₃₀' or
Z₃₆', según arriba definidas, -NH-CO-NH-(Z₃₇),

5



10

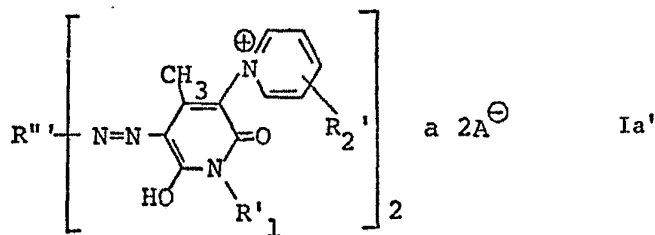


en donde x' significa hidrógeno, cloro, metilo o
métoxi,

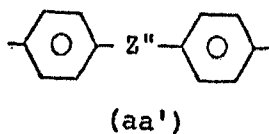
y' significa cloro, -NH-CH₂CH₂OH o
-N(CH₂CH₂OH)₂

Zx' significa Z_{11}, Z_{16}, Z_{40} o Z_{41} , según arriba definidas,
 Zo' significa Z_1, Z_{35} o Z_{36} , según definidas más arriba, y
 las R_5' son iguales y significan cloro, metilo o metoxi,
 R'' significa, de preferencia, un radical (aa),
 5 en donde Z' es $Z_{11}, Z_{16}, Z_{23}, Z_{26}, Z_{27}, Z_{36}, Z_{38},$
 $Z_{40}, Z_{41}, Z_{42}, Z_{43}, Z_{44}$ o Z_{47} , de preferencia, $Z_{11},$
 $Z_{16}, Z_{26}, Z_{27}, Z_{36}$ o Z_{38} .

De los compuestos de fórmula Ia se prefieren los compuestos de fórmula Ia',

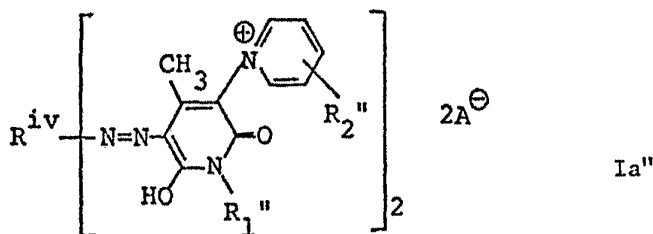


10 en donde R_2' y R_1' y las significaciones preferidas de estos símbolos son tales como definidas más arriba, y
 R''' significa un radical

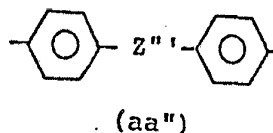


15 en donde Z'' significa $Z_{11}, Z_{16}, Z_{23}, Z_{26}, Z_{27},$
 $Z_{36}, Z_{38}, Z_{40}, Z_{41}, Z_{42}, Z_{43}, Z_{44}$ o
 Z_{47} , de preferencia $Z_{11}, Z_{16}, Z_{26},$
 Z_{27}, Z_{36} o Z_{38} ,

y, en particular, se prefieren los compuestos de fórmula Ia'',



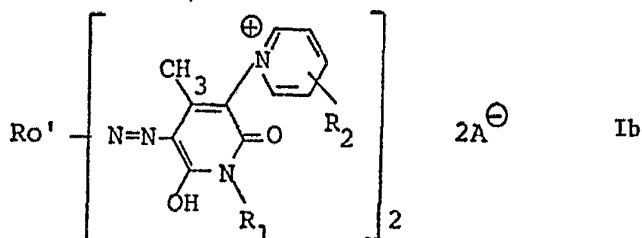
en la que R_1'' y R_2'' significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno o metilo, y R^{iv} significa un radical



en donde Z''' es Z_{11} , Z_{16} , Z_{26} , Z_{27} , Z_{36} o Z_{37} , según arriba definidas.

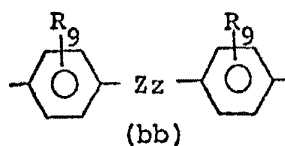
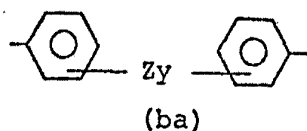
5

Como segunda clase de compuestos particularmente preferidos pueden darse los compuestos de fórmula Ib,



en donde R_1 y R_2 son tales como definidas más arriba, teniendo preferentemente las significaciones indicadas para R_1' y R_2' , respectivamente, y, de mayor preferencia las de R_1'' y R_2'' , respectivamente, Ro' significa un radical

10



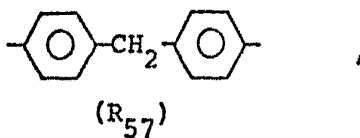
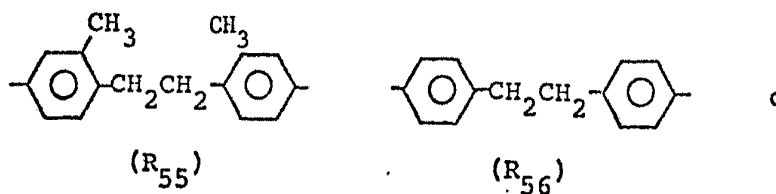
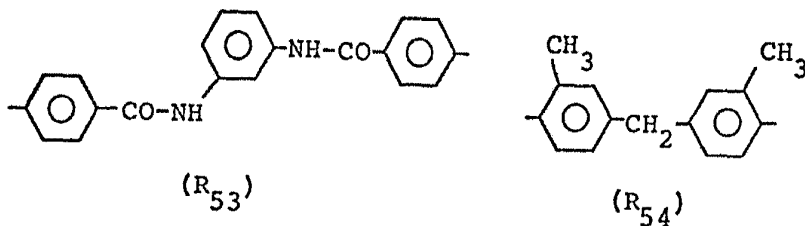
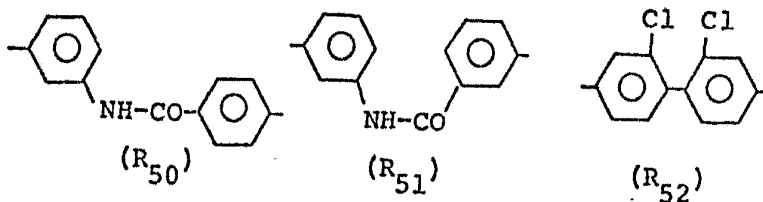
en donde Zy es Z_{11} o Z_{14} , según arriba definidas

Zz es Z_1 , Z_{35} o Z_{36} , según arriba definidas, y

15

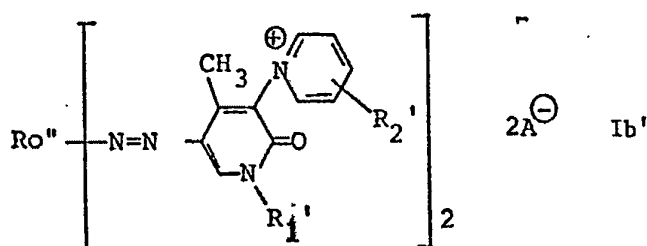
las R_9 son iguales y significan hidrógeno, cloro o metilo.

En los compuestos de fórmula Ib, el símbolo Ro' tiene, de preferencia, la significación Ro'' , es decir



de mayor preferencia, la significación Ro''' , o sea R_{52} , R_{54} , R_{55} , R_{56} o R_{57} , según definidas más arriba, y, de mayor preferencia aún, R_{55} , R_{56} o R_{57} .

Así, los compuestos preferidos de fórmula Ib están representados por la fórmula Ib',

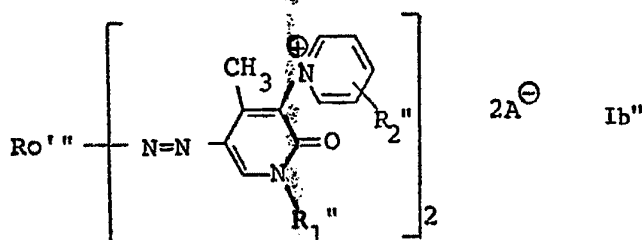


en donde R_1' y R_2' y las significaciones preferidas de las mismas son tales como definidas más arriba, y

Ro'' es tal como definida más arriba, siendo, de preferencia Ro''' y, de mayor preferencia R_{55} , R_{56} o R_{57} , según definidas más arriba;

5

los compuestos de fórmula Ib los más preferidos son aquellos de fórmula Ib'' ,



en donde R_1'' y R_2'' son tales como definidas más arriba, y

Ro''' es tal como definida más arriba, significando, de preferencia, R_{55} , R_{56} o R_{57} .

10

La naturaleza exacta del anión A^\ominus no es particularmente crítica, pudiendo utilizarse cualquiera de los empleados en la técnica de colorantes básicos. El anión A^\ominus es, de preferencia, no cromofórico pero puede ser orgánico o inorgánico. Como ejemplos pueden darse los haluros, por ejemplo cloruro o bromuro, sulfato, bisulfato, metilsulfato, amino-

15 sulfato, perclorato, propionato, lactato, succinato, bencenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, tartrato, malato, metanosulfonato, tetrafluoroborato, benzoato, los iones complejos de sales dobles del cloruro de cinc, y los aniones de los ácidos bórico, cítrico, glicólico, diglicólico y adípico.

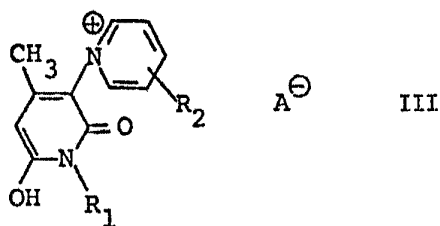
20

La presente invención proporciona, asimismo, un procedimiento para la producción de los compuestos de la invención, caracterizado porque se copula un producto tetrazoico a partir de una diamina, eventualmente conteniendo un enlace azoico, con una 4-metil-6-hidroxi-3-N-piridinio-piridona-2, de preferencia en una relación molar de 1:2.

De este modo, los compuestos de fórmula I pueden obtenerse mediante reacción de un producto tetrazoico a partir de una diamina de fórmula II,



con un compuesto de fórmula III,



preferentemente en una relación molar de 1:2.

La diazoación y la copulación pueden llevarse a cabo de manera habitual; la copulación se realiza ventajosamente en un medio acuoso (ácido, neutro o alcalino) o bien un medio orgánico/acuoso, a una temperatura comprendida entre -10°C y la temperatura ambiente, en caso dado en presencia de un acelerador de la copulación, tal como piridina o urea.

Se pueden obtener mezclas de compuestos de la invención si se utiliza el producto tetrazoico a partir de una mezcla de diaminas y/o una mezcla de las piridonas.

Las materias de partida utilizadas para la producción de los compuestos de la invención o son conocidas o pueden obtenerse a partir de materias de partida disponibles, de manera análoga a la adoptada para la obtención de compuestos conocidos.

El anión A[⊖] deseado en el producto final puede ser introducido por incorporación en la piridona de partida o, si se desea, y en el caso de haberse obtenido un compuesto de la invención que tiene un anión A[⊖] particular, éste anión puede cambiarse por el deseado

de modo convencional, por ejemplo utilizando un intercambiador de iones o bien mediante reacción con sales apropiadas, en caso dado en varias fases, por ejemplo a través del hidróxido o bicarbonato.

5 Los colorantes preparados de acuerdo con la invención son apropiados para la tintura de sustratos teñibles con colorantes básicos y para la coloración de papel.

10 Los compuestos pueden convertirse, si se deseara, en preparaciones tintoreas. Para producir preparaciones de tintura líquidas, estables, se puede operar de modo generalmente conocido, disolviendo ventajosamente los compuestos en disolventes adecuados, eventualmente con adición de productos auxiliares, por ejemplo un agente de estabilización; se puede proceder, por ejemplo, de acuerdo con la descripción dada en la Patente francesa nº 1,572,030.

15 Se obtienen, por ejemplo, preparaciones líquidas apropiadas disolviendo 1 parte del colorante al 100% en forma de colorante de base libre en 1 a 6 partes de un ácido carboxílico orgánico o bien en una mezcla de ácidos carboxílicos orgánicos y 1 a 4 partes de agua, pero, de preferencia, mediante disolución de 1 parte del colorante en 1,5 a 4 partes de un ácido carboxílico orgánico y 1,5 a 4 partes de agua.

Los ácidos carboxílicos orgánicos a utilizar son mono-, bi- o tribásicos; de mayor preferencia, se tratará, sin embargo, de ácidos carboxílicos mono-básicos de bajo peso molecular, tales como los ácidos fórmico, acético o propiónico.

25 Ejemplo a (preparación líquida)

Se disuelven, a 40-60°C, 160 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 más adelante, en forma de colorante de base libre, en 300 partes de ácido acético y 320 partes de agua. Se obtiene una solución clara, estable.

30 Para conseguir preparaciones de colorante granuladas, sólidas, se procede asimismo de manera generalmente conocida, ventajosamente de acuerdo con las indicaciones dadas en la Patente francesa nº 1,581,900.

Una preparación granulada contiene, por ejemplo, 1 parte

y la mezcla se granula según métodos usuales.

Los nuevos colorantes son particularmente apropiados para la coloración en la masa de papel encolado o sin encolar. Sin embargo, se pueden utilizar asimismo para la coloración de hojas de papel por el procedimiento por inmersión. Para la aplicación pueden emplearse técnicas convencionales.

Los nuevos colorantes se caracterizan por excelente solubilidad, particularmente en agua fría. Además, en la fabricación de papel coloreado no tiñen las aguas residuales o las tiñen sólo ligeramente. Producen un jaspeado mínimo sobre papel y son, en gran medida, insensibles al pH. Las coloraciones obtenidas con los nuevos colorantes son brillantes y se caracterizan por buenas propiedades de solidez a la luz. Después de una exposición a la luz durante tiempo prolongado, el matiz no cambia más que tono-en-tono. Las coloraciones obtenidas presentan, además, buenas solideces al mojado, no solamente al agua, sino también a la leche, a los zumos de fruta, a las aguas minerales azucaradas y, debido a su excelente solidez al alcohol, también a las bebidas alcohólicas. Los colorantes poseen un alto grado de sustentividad, es decir, son prácticamente absorbidas cuantitativamente.

Los nuevos colorantes pueden ser añadidos directamente a la pasta de papel bien en forma de polvo, bien como granulado, sin disolución previa, sin que por ello se produzca una disminución del brillo ni del rendimiento. Los papeles coloreados obtenidos de este modo son blanqueables, tanto por oxidación, como por reducción.

Los colorantes de las fórmulas Ia, Ia' y Ia" son especialmente idóneos para la coloración de papel.

Sin embargo, los nuevos colorantes pueden utilizarse asimismo para la tinte, la estampación y la estampación por fularado sobre materiales textiles de polímeros de acrilonitrilo o dicianoetileno o de polímeros mixtos, o bien sobre poliésteres sintéticos modificados por grupos ácidos, en especial sobre poliamidas sintéticas modificadas por grupos ácidos las cuales incluyen, en particular, la llamada "differential dyeing polyamide", o bien

sobre materias textiles mixtas que contienen o se constituyen en una parte predominante de las materias arriba citadas. Los colorantes de las fórmulas Ib, Ib' y Ib'' son particularmente idóneos para las tinturas antes indicadas.

5 Los polímeros mixtos de acrilonitrilo teñidos o estampados son ventajosamente copolímeros que se constituyen en un 80 - 95% de acrilonitrilo y en un 20 - 5% de acetato de vinilo, piridina vinílica, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, éster del ácido acrílico, ácido metacrílico, éster del ácido metacrílico o bien de dicianoetileno asimétrico.

10 El material de poliéster teñido o estampado es ventajosamente del tipo descrito en la Patente estadounidense nº 3,379,723, por ejemplo un poliéster sintético, tal como el obtenido por poli-condensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos o de sus derivados formadores de poliéster

- a) con dioles alifáticos o alicíclicos
- b) y, en caso dado, compuestos dihidroxi aromáticos
- c) y/o sus éteres glicólicos,

con compuestos que llevan grupos aniónicos.

20 El material de poliéster modificado por grupos aniónicos también puede teñirse o estamparse ventajosamente, por ejemplo de acuerdo con las indicaciones dadas en la Patente estadounidense nº 3,018,272, en la Patente británica nº 1,406,387 y en la Patente japonesa nº 10,497/59.

25 El material de poliamida modificada por grupos aniónicos es ventajosamente del tipo descrito en las Patentes belgas nºs 549,179 y 706,104, en las Patentes estadounidenses nºs 2,893,816 y 3,890,257, en "Textilveredlung 2" (1967), 11, páginas 856-864, los tipos llamados "Nylon-Dye-Resist", en "Textilpraxis" 1967, tomo 2
30 (Febrero), páginas 737-740, en "Du Pont Informacion Preliminar" de 14,71966 referente al "Type 844 Du Pont BCF Nylon", y 19.9.1966 ("Cationic Dyeable Nylon Stable").

Los materiales textiles que constan de poliacrilonitrilo o bien de poliéster o poliamida modificada por grupos aniónicos,

pueden teñirse según descrito en la Solicitud de Patente alemana, publicada, nº 2,509095, por ejemplo mediante el procedimiento por agotamiento en un medio acuoso, a temperaturas comprendidas entre 60 - 100°C o bien a temperaturas superiores a 100°C bajo presión, pudiendo variar el pH dentro de amplios límites.

La tintura o la estampación puede efectuarse asimismo en presencia de auxiliares de la tintura usuales, por ejemplo en presencia de productos obtenidos por condensación de ácidos naftaleno-sulfónicos con formaldehído, o bien de productos obtenidos por reacción de aceite de ballena con óxido de etileno, etc.

Para la estampación de los materiales textiles arriba mencionados, se impregna el sustrato con una pasta de estampación que contiene el colorante, agua, un ácido orgánico, por ejemplo ácido acético, ácido fórmico, y un espesante, y luego se lo somete a la fijación.

La pasta de estampación se aplica con ayuda de plantillas o cilindros; se somete el sustrato estampado a un secado intermedio y el colorante se fija, por ejemplo por vaporización a temperaturas de 100°C aprox., y luego se somete el estampado a los procesos finales.

La fijación del colorante puede realizarse asimismo por el procedimiento por fulardado/vaporizado o el procedimiento termosol, o bien por el procedimiento por fulardado/enrollado, a temperaturas que, sin embargo, no deberían rebasar los 200°C.

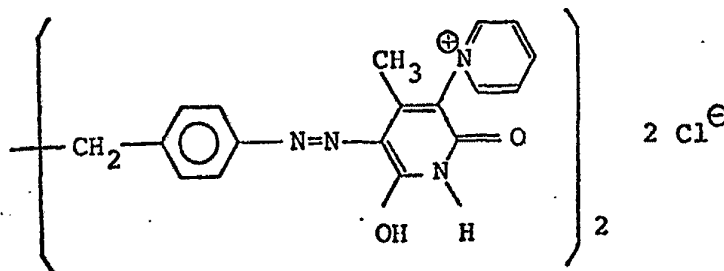
Los nuevos colorantes son apropiados asimismo para la tintura de los citados materiales textiles en la masa, por ejemplo para la tintura "gel" por el llamado procedimiento neocron, por ejemplo de acuerdo con la Patente británica nº 673,738.

Sobre los sustratos arriba mencionados, se consiguen tinturas sólidas, uniformes, con buenas propiedades de solidez, por ejemplo solidez a la luz.

En los Ejemplos siguientes que ilustran la invención más detalladamente, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se dan en grados centígrados.

EJEMPLO 1

Se disuelven, a 0°, 10,6 partes de 4,4'-diaminodibenceno en 100 partes de agua y 31 partes de ácido clorhídrico al 30% y luego se tetrazoan mediante métodos conocidos con 6.9 partes de nitrato de sodio. A la solución diazoica fría como el hielo se le añade seguidamente, por gotas, una solución que consta de 25 partes de cloruro de 3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-piridona-2 y de 100 partes de agua y al mismo tiempo se introducen en porciones, pulverizando, 15 partes de acetato de sodio cristalino. Una vez finalizada la copulación, se trata la mezcla de la reacción con ácido clorhídrico, con lo cual el colorante precipita. El colorante precipitado es separado por filtración. Después de efectuar el secado y el molturado, se obtiene un polvo soluble en agua con el cual se consiguen sobre Papel coloraciones en matices amarillos. El colorante corresponde a la fórmula



Ejemplo de Aplicación A

Se molturan en una pila holandesa 70 partes de celulosa sulfítica químicamente blanqueada (a partir de coníferos) y 30 partes de celulosa sulfítica químicamente blanqueada (a partir de madera de abedul) en 2000 partes de agua. En esta masa se pulveriza 0,2 parte del colorante que figura en el Ejemplo 1. Después de mezclar durante 20 minutos, a partir de la citada masa se prepara papel. Se obtiene un papel absorbente, coloreado en un matiz amarillo. Las aguas residuales quedan prácticamente incoloras.

Ejemplo de Aplicación B

Se disuelve 0,5 parte del colorante descrito en el Ejemplo 1

en 100 partes de agua caliente y luego se enfría a temperatura ambiente. Esta solución se añade a 100 partes de celulosa sulfítica, químicamente blanqueada, que había sido previamente molturado en una pila holandesa junto con 2000 partes de agua. Después de mezclar homogeneamente por espacio de 15 minutos, se procede al encolado. El papel preparado a partir de esta pasta presenta un matiz amarillo de intensidad mediana y se caracteriza por buenas solidez a los tratamientos en mojado.

Ejemplo de Aplicación C

Se impregna una tira de papel absorbente de un papel sin encolar con una solución de colorante de la composición siguiente, a 40-50°:

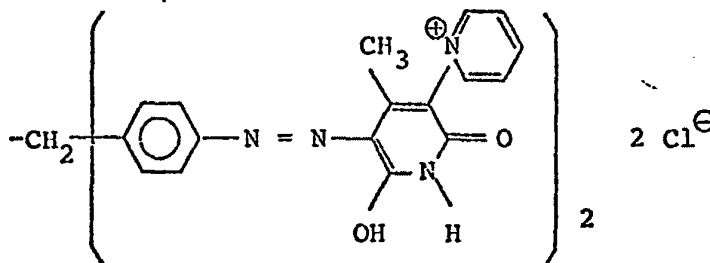
- 0,5 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1
- 0,5 parte de almidón y
- 99,0 partes de agua.

Se exprime el exceso de la solución de colorante con ayuda de dos cilindros. La tira de papel secada está coloreada en matiz amarillo.

Trabajando según los Ejemplos de aplicación A, B y C anteriormente descritos y utilizando cantidades equivalentes de una preparación líquida según el Ejemplo a) o bien una preparación en forma de granulado según el Ejemplo b), se obtienen coloraciones sobre papel de calidad idéntica a la mencionada más arriba.

EJEMPLO 2

En un molino de polvos se molturan durante 4 horas 20 partes del colorante de fórmula



junto con 80 partes de dextrina. La misma mezcla de colorante puede

obtenerse preparando una pasta con 100 partes de agua y secándola con atomizador.

Se prepara una pasta a partir de 1 parte de la preparación arriba obtenida con 1 parte de ácido acético al 40%; se recubre la pasta con 200 partes de agua desmineralizada y luego se la hierva durante breve tiempo. Seguidamente se la diluye con 7000 partes de agua desmineralizada y se le añaden 2 partes de ácido acético glacial. En el baño así preparado se introducen, a 60°, 100 partes de un tejido de poliacrilonitrilo. El material puede tratarse previamente durante 10-15 minutos en un baño a 60° que consta de 8000 partes de agua y de 2 partes de ácido acético glacial. Se realiza la tintura calentando el baño a 98-100° por espacio de 30 minutos, hirviendo luego durante una hora y media y, finalmente, aclarando el material. Se consigue una tintura en matiz amarillo con buena solidez a la luz y buenas solídecas a los tratamientos en mojado. El colorante puede obtenerse de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1 utilizando una cantidad equivalente de 4,4'-diaminodifenilmetano en lugar del 4,4'-diaminodibenceno allí empleado.

EJEMPLO 3

En un molino de bolas se mezclan durante 48 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 2 junto con 80 partes de dextrina.

Se prepara una pasta a partir de 1 parte de la preparación arriba obtenida con 1 parte de ácido acético al 40%. Se recubre la pasta con 200 partes de agua desmineralizada y luego se la hierva durante breve tiempo. Con esta solución madre se tiñe tal como sigue:

- a) Se diluye la solución con 7000 partes de agua desmineralizada, luego se añaden 21 partes de sulfato de sodio calcinado, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un carrier a base de productos obtenidos por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles; en el baño así preparado se introducen, a 60°, 100 partes de un tejido de

5 poliéster modificado por grupos ácidos. El material puede tratarse previamente durante 10 a 15 minutos, a 60°, en un baño que consta de 8000 partes de agua y de 2 partes de ácido acético glacial. Se calienta a 98-100° por espacio de 30 minutos, luego se hierve durante una hora y, finalmente, se aclara el material. Se obtiene una tintura amarilla, uniforme, con buena solidez a la luz y buenas solideces a los tratamientos en mojado.

10 b) Se diluye la solución madre con 3000 partes de agua desmineralizada, luego se añaden 18 partes de sulfato de sodio calcinado, 6 partes de sulfato de amonio y 6 partes de ácido fórmico. En el baño así preparado se introducen, a 60°, 100 partes de un tejido de poliéster modificado por grupos ácidos. Seguidamente se calienta a 110° en aparato cerrado por espacio de 45 minutos, luego se agita durante 1 hora siempre manteniendo la misma temperatura, a continuación se enfría a 60° durante 25 minutos y, finalmente, se aclara el material teñido. Se obtiene una tintura amarilla uniforme, sólida, con buenas solideces a los tratamientos en mojado.

20 EJEMPLO 4

En un molino de bolas se mezclan durante 48 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 2 junto con 80 partes de dextrina. Se prepara una pasta a partir de 1 parte de la preparación arriba obtenida con 1 parte de ácido acético al 40%, se la recubre con 200 partes de agua desmineralizada y se la hierve durante breve tiempo. La solución obtenida se añade a un baño de tintura preparado tal como sigue:

30 Se diluye la citada solución con 7000 partes de agua desmineralizada, luego se añaden 21 partes de sulfato de sodio calcinado, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un carrier a base de productos obtenidos por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles, y se tampona el baño de tintura a un pH a partir de 6 con una solución tampón ácida. En el baño se

introducen, a 25°, 100 partes de un tejido de poliamida modificada por grupos aniónicos (relación de baño 1:80). Se lleva el baño a 98° por espacio de 45 minutos y se lo mantiene a ebullición durante una hora. Seguidamente se aclara el tejido, primeramente con agua corriente a 70-80° y luego con agua fría. El material puede secarse mediante centrifugación y luego plancharse. Se obtiene una tintura en matiz amarillo con buenas propiedades de solidez.

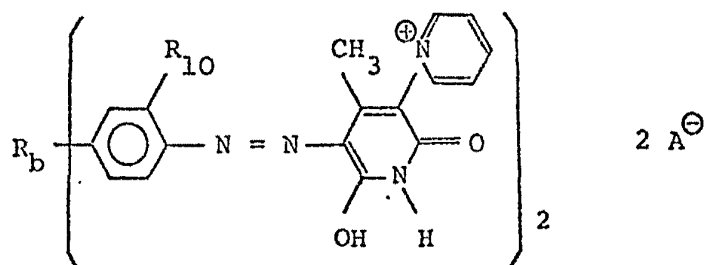
EJEMPLO 5

Para preparar una pasta de estampación, se procede del modo siguiente: Se prepara una pasta a partir de 1 parte del colorante que figura en el Ejemplo 2 con 30 partes de ácido acético, y se la recubre con 280 partes de agua hirviendo. A la solución así obtenida, se le añaden 50 partes de alcohol bencílico y 500 partes de un espesante a base de celulosa carboximetilica hinchada en agua a una relación de 1:4, así como 10 partes de un producto de hinchamiento.

Con la pasta obtenida se estampa de manera usual un tejido de poliacrilonitrilo o bien un tejido de poliéster o de poliamida modificados por grupos ácidos. Los estampados se secan y luego se vaporizan en un autoclave durante 30 minutos a 110°, bajo presión. El vaporizado puede realizarse asimismo de modo continuo durante 5 a 30 minutos. Después de aclarar con agua fría, se lava durante 5 minutos a 70° con una solución jabonosa al 0,1% con el fin de eliminar las partículas de colorante no fijadas. A continuación se aclara nuevamente y se seca de manera habitual. Se obtienen estampados amarillos uniformes, sólidos, con buenas propiedades de solidez.

Se tiñe, de preferencia, de acuerdo con las indicaciones dadas en el Ejemplo 4, un material llamado "differential dyeing Polyamid" de los tipos 844, 845 o 847 de la Firma Du Pont.


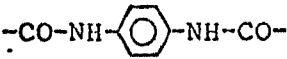
La Tabla I más adelante muestra la estructura de otros colorantes que pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Dichos colorantes corresponden a la fórmula:

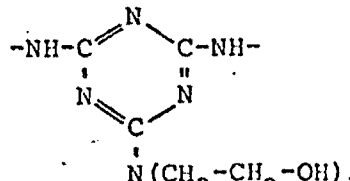
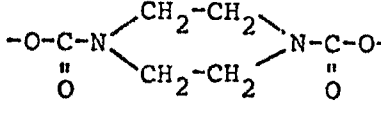
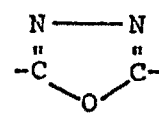


en la que R_b y R_{10} tienen los significados indicados en la citada Tabla.

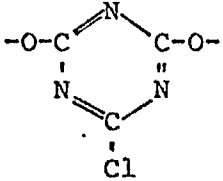
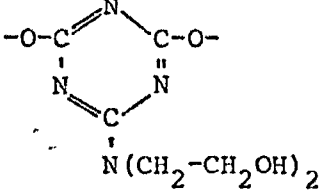
El anión A^{\ominus} puede ser cualquiera de los indicados en la Memoria.

T A B L A I

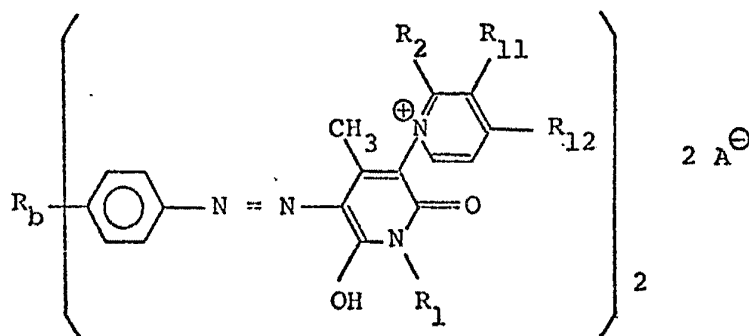
Ej. No.	R_b	R_{10}
6	-NH-CO-NH-	H
7	-NH-CO-	H
8	-NH-	H
9	-CH ₂ -	-CH ₃
10		H
11	-S-	H
12	enlace directo	H
13	do.	OCH ₃
14		H
15	-S-S-	H
16	-CH ₂ -CH ₂ -	OCH ₃
17	-CO-	H
18	-NH-CS-NH-	H
19	-O-	H

Ej. No.	R _b	R ₁₀
20	-CH=CH-	H
21	-SO ₂ -	H
22		H
23	-CH ₂ -CH ₂ -	Cl
24	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃
25	-CH ₂ -CH ₂ -	OCH ₃
26	enlace directo	Cl
27	-NH-CO-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-	H
28	-NH-CO-CH=CH-CO-NH-	H
29		H
30		H
31	-NH-CO-C ₆ H ₄ -CO-NH-	H
32	-SO ₂ -NH-	H

Ej. No.	R _b	R ₁₀
33	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{SO}_2-$	H
34	$-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-$	H
35	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}- \end{array}$	H
36	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{N}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{N}- \end{array}$	H
37	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ -\text{N} - \text{C} - \text{N}- \end{array}$	H
38	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	H
39	$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$	H
40	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$	H
41	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ -\text{N} \quad \quad \quad \text{N}- \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	H
42	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -\text{N} - \text{C} = \text{N} - \text{C} - \text{N}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{HNCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$	H
43	$\begin{array}{c} \text{N} \\ / \quad \backslash \\ -\text{NH}-\text{C} \quad \quad \quad \text{C}-\text{NH}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Cl} \end{array}$	H

Ej. No.	R _b	R ₁₀
44		H
45		H
46	-O-CO-O-	H
47	-CO-O-	H
48	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	H

En la Tabla II más adelante se da la estructura de otros colorantes que pueden prepararse según las indicaciones dadas en el Ejemplo 1. Dichos colorantes corresponden a la fórmula,

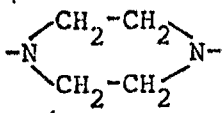
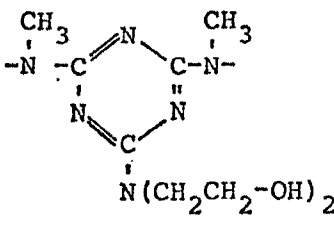
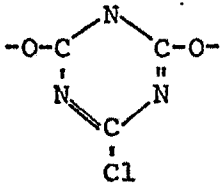


en la que R_b, R₁, R₂, R₁₁ y R₁₂ son como definidas en la Tabla.
El anión A[⊖] puede ser uno de los indicados en la Memoria.

T A B L A II

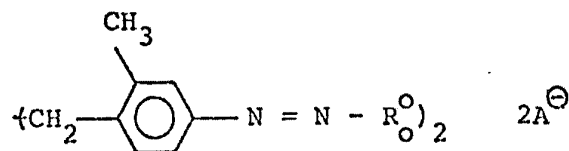
Ej. No.	R _b	R ₁	R ₂	R ₁₁	R ₁₂
49	-CH ₂ -CH ₂ -	H	-CH ₃	H	H
50	do.	H	H	-CH ₃	H
51	do.	H	H	-C ₂ H ₄ -OH	H
52	do.	H	-C ₂ H ₄ -OH	H	H
53	do.	H	-OCH ₃	H	H
54	do.	H	H	H	-CH ₃
55	do.	-CH ₃	H	H	H
56	do.	-N(CH ₃) ₂	H	H	H
57	do.	-C ₂ H ₄ -OH	H	H	H
58	do.	-CH ₂ -CHOH-CH ₃	H	H	H
59	do.	-CH- CH ₃ CH ₂ OH	H	H	H
60	-NH-CO-	H	-CH ₃	H	H
61	do.	H	H	-CH ₃	H
62	do.	H	H	-C ₂ H ₄ OH	H
63	do.	H	-C ₂ H ₄ -OH	H	H
64	do.	H	-OCH ₃	H	H
65	do.	H	H	H	-CH ₃
66	do.	-CH ₃	H	H	H
67	do.	-N(CH ₃) ₂	H	H	H
68	do.	-C ₂ H ₄ -OH	H	H	H
69	do.	-CH ₂ -CHOH-CH ₃	H	H	H
70	do.	-CH- CH ₃ CH ₂ -OH	H	H	H

E.j. No.	R _b	R ₁	R ₂	R ₁₁	R ₁₂
71	NH-CO-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-	-CH ₃	H	H	H
72	do.	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	H	H
73	do.	-CH(CH ₃)CH ₂ OH	H	H	H
74	do.	-CH ₃	H	CH ₃	H
75	enlace directo	H	CH ₃	H	H
76	-NH-CO-CH=CH-CO-NH-	CH ₃	CH ₃	H	H
77		H	CH ₃	H	H
78		H	CH ₃	H	H
79	-NH-CO-C ₆ H ₄ -CO-NH-	CH ₃	CH ₃	H	H
80	-SO ₂ -NH-	H	H	CH ₃	H
81	-SO ₂ -NH-C ₆ H ₄ -NH-SO ₂ -	H	H	H	CH ₃
82	-NH-CO-(CH ₂) ₄ -CO-NH-	H	H	CH ₃	H
83		CH ₃	CH ₃	H	H
84		-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	H	H
85		-N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H
86	-CO-NH-NH-CO-	H	CH ₃	H	H

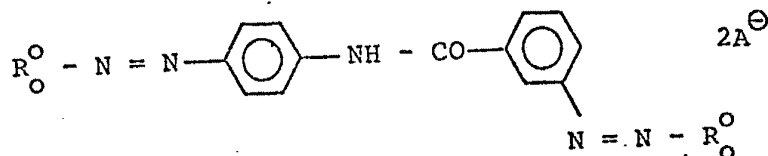
Ex. No.	R _b	R ₁	R ₂	R ₁₁	R ₁₂
87	-CH ₂ -CO-NH-NH-CO-CH ₂ -	H	CH ₃	H	H
88	-CH=CH-CO-NH-NH-CO-CH=CH-	H	H	CH ₃	H
89		-CH ₂ -CHOH-CH ₃	CH ₃	H	H
90	-O-CO-O-	H	CH ₃	H	H
91	-CO-O-	H	CH ₃	H	H
92	-CO-CO-	H	CH ₃	H	H
93	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	H	CH ₃	H	H
94		H	CH ₃	H	H
95		H	CH ₃	H	H

Los colorantes siguientes pueden prepararse mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 y corresponden a las fórmulas siguientes:

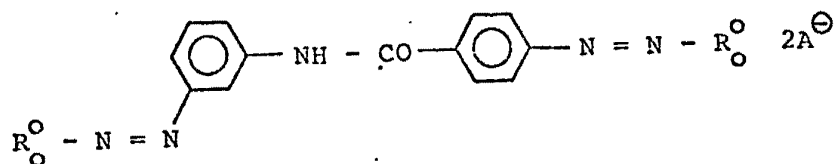
E J E M P L O 96



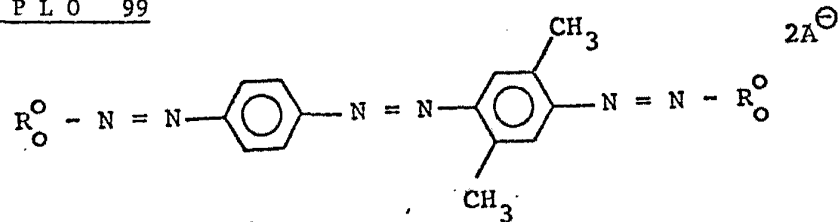
E J E M P L O 97



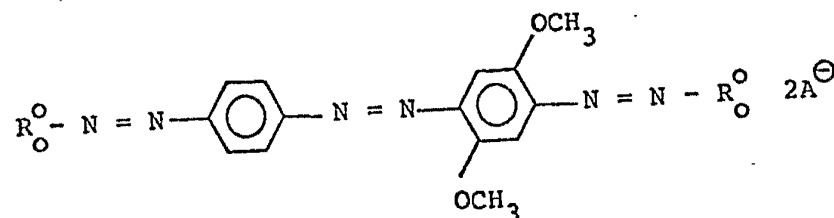
E J E M P L O 98



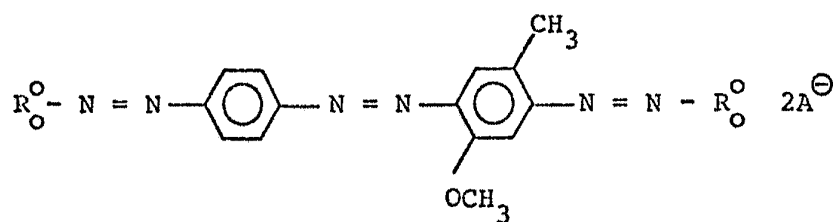
E J E M P L O 99



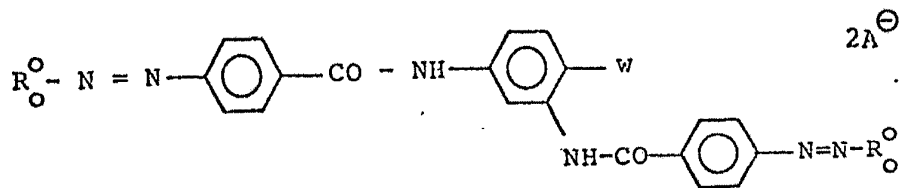
E J E M P L O 100



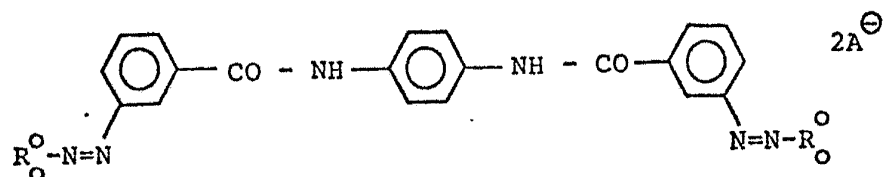
E J E M P L O 101



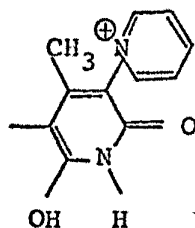
E J E M P L O 102



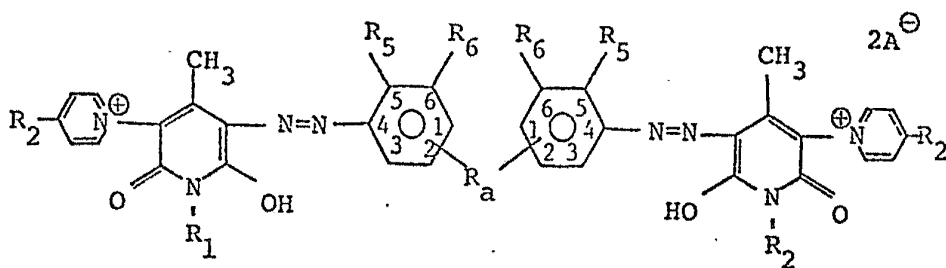
E J E M P L O 103



en donde $\text{R}_\text{O}^\ominus$ significa un radical de fórmula



En la Tabla III más adelante se indica la estructura de
ulteriores colorantes que pueden prepararse según las indicaciones
dadas en el Ejemplo 1. Dichos colorantes corresponden a la fórmula



en la que R_a , R_1 , R_2 , R_5 y R_6 son tales como indicado en la citada Tabla III.

En la columna encabezada por R_a se da la posición del enlace con los ciclos aromáticos vecinos.

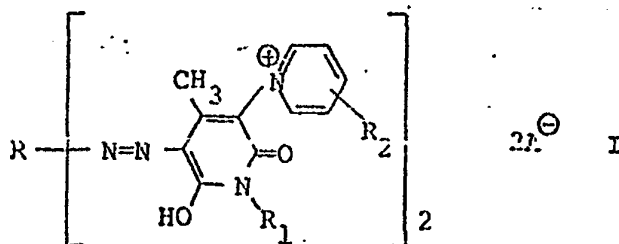
Como anión A^- entran en consideración los aniones mencionados en la Memoria.

Ej. No.	R_a	R_1	R_2	R_5	R_6
104	$-\text{CH}_2-(1,1)$	H	H	H	H
105	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(1,1)$	H	H	H	H
106	$-\text{CH}_2-(1,1)$	H	H	CH_3	H
107	direct bond	H	H	H	Cl
108	$-\text{CH}_2-(1,1)$	H	CH_3	H	H
109	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(1,1)$	H	CH_3	H	H
110	$-\text{CH}_2-(1,1)$	C_2H_5	H	H	H
111	do.	CH_3	H	H	H
112	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(1,1)$	C_2H_5	H	H	H
113	do.	CH_3	H	H	H
114	$-\text{HN}-\text{CO}-(2,1)$	H	H	H	H
115	$-\text{HN}-\text{CO}-(2,2)$	H	H	H	H
116	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-(1,1)$	H	H	H	H

Con los colorantes que figuran en los Ejemplos 9, 10, 14, 15, 17, 19, 21, 24-59, 71-96, 98, 102 y 103 se consiguen sobre papel coloraciones en matices amarillos; con los colorantes que figuran en los Ejemplos 7, 11, 16, 22, 23, 60-70 y 97 se obtienen sobre papel coloraciones en matices anaranjados; los colorantes de los Ejemplos 6, 12 y 18 proporcionan sobre papel coloraciones en matices rojos; los colorantes que figuran en los Ejemplos 13, 20, 99-101 colorean papel en matices violeta y el colorante del Ejemplo 8 lo colorea en matices azules. Con los colorantes de los Ejemplos 104 - 116 se consiguen sobre tejidos de poliacrilonitrilo o sobre materiales de poliamida modificada por grupos ácidos tinturas en matices amarillos.

REIVINDICACIONES

1ª Un procedimiento para la producción de colorantes dis- y trisazoicos bicatiónicos, exentos de grupos sulfo y que contienen componentes de copulación terminales los cuales son radicales 4-metil-6-hidroxi-3-N-piridino-piridona-2 acoplados a la posición 5 del ciclo piridona, de fórmula:



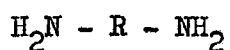
en la que R significa el radical de un compuesto de diamina capaz de ser tetrazoado,

R₁ significa hidrógeno; alquilo C₁-C₄, sin sustituir o estando sustituido por un grupo hidroxilo; o un radical -NR₃R₄, en donde R₃ y R₄ significan, independientemente la una de la otra, radicales alquilo C₁-C₄ de cadena recta, sin sustituir,

R₂ significa hidrógeno; alquilo C₁-C₄ de cadena recta, sin sustituir o estando sustituido por un grupo hidroxilo; o alcoxi C₁-C₄, y

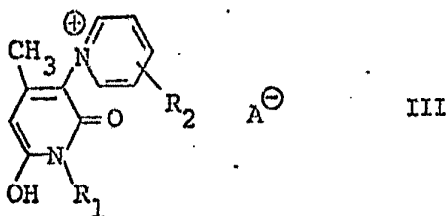
A[⊖] significa un anión,

cuyo procedimiento consiste en copular un producto tetrazoico procedente de la diazotación de una amina de fórmula II,



II

con un compuesto de fórmula III,



en medio acuoso u organico acuoso, a una temperatura comprendida entre -10°C y la temperatura ambiente y opcionalmente, en presencia de un agente acelerante de la copulación.

2^a Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y cuatro páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 de Junio de 1976
BERNARDO UNGRIA
P.P.

3700/TC/MM