

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

45 1000

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			26 AGO 1975		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES	52	FECHA	53	PAIS
	51) NUMERO				
	35209/75		26 de Agosto de 1975		Inglaterra
	47656/75		19 de Noviembre de 1975		"

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

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES AZOICOS LIBRES DE GRUPOS DE ACIDO CARBOXILICO Y ACIDO SULFONICO.

71	SOLICITANTE (S)
	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

72	INVENTOR (ES)
	BRIAN PARTON.

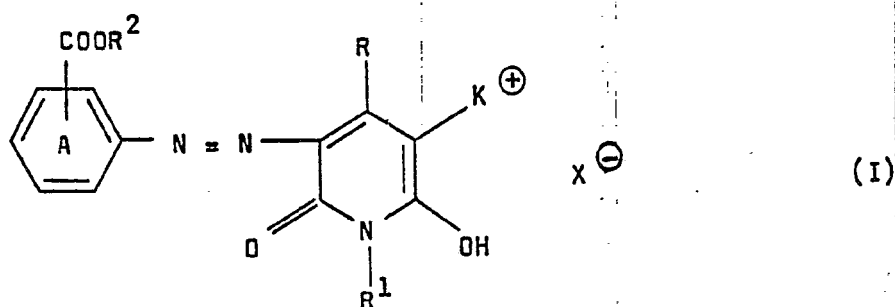
73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

POOR  
QUALITY

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azóicos solubles en agua, útiles para colorear materiales poliméricos sintéticos en forma de tiras, cintas, fibras, películas, hebras y materiales textiles en general. Los colorantes son particularmente valiosos para colorear polímeros y copolímeros de acrilonitrilo y de dicianoetileno y también poliésteres y poliamidas modificadas con ácido.

De acuerdo con la presente invención se proveen colorantes azoicos libres de grupos de ácidos carboxílicos y de ácido sulfónico y que tienen la fórmula (I):



donde R es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, nitro, hidroxilo o amino, o un radical orgánico, R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno, un hidrocarburo opcionalmente sustituido o un radical heterocíclico o un grupo amino que puede estar sustituido, R<sup>2</sup> es un grupo alquilo opcionalmente sustituido con tres o más átomos de carbono, un grupo arilo opcionalmente sustituido, o un grupo aralquilo, K<sup>+</sup> es un grupo catiónico, X<sup>-</sup> un anión y el anillo A puede llevar sustituyentes adicionales o tener un anillo benzo fusionado en el mismo.

Los colorantes azoicos de la invención pueden existir en una cantidad de formas tautoméricas; por razones de

conveniencia los colorantes han sido formulados en una de estas formas tautoméricas, pero debe entenderse que esta invención incluye dentro de su alcance los colorantes en cualquiera de las formas tautoméricas posibles.

5                    Cuando se usa la expresión alquilo inferior en esta memoria significa alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10                   R puede ser un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, nitro, hidroxilo o amino o un radical orgánico, incluyéndose entre los ejemplos de tales radicales orgánicos opcionalmente sustituido, alquilo, arilo, aralquilo, cicloalquilo y radicales heterocíclicos, éster de ácido carboxílico y amida de ácido carboxílico, grupos hidroxycarbiloxi y amino sustituido.

15                   Entre los ejemplos específicos de R se incluyen: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, beta-hidroxietilo, beta-metoxi (o etoxi)-etilo, beta cianoetilo, carbetoximetilo, acetilmetilo, fenilo, clorofenilo, metoxifenilo, bencilo, feniletilo, ciclohexilo, 2-pirídilo, 2-tiazolilo, 1-piperidilo, 2-morfolinilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, carbamilo, N,N'-dimetilcarbamilo, N,N'-diethylcarbonamido, cloro, ciano, nitro, amino, hidroxilo, bromo, metoxi, etoxi, dietilamino, N-metilbencilamino, N-metilanilino, anilino, metoxycarbonilmetilo, metilsulfonilmetilo, anilincarbonilmetilo, cianometilo, N,N-dimetilaminocarbonilmetilo, N-nonilcarbamilo, nonilcarbonilo, N-fenilcarbamilo, 25                   N-bencilcarbamilo, N,N-dibencilcarbamilo, 2-furilo, 2-tienilo, 2-pirril y fenoximetilo.

                    R es de preferencia alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo.

30                   R<sup>1</sup> puede ser un átomo de hidrógeno, un hidrocarburo

ro opcionalmente sustituido o un radical heterocíclico o un grupo amino que puede estar sustituido.

Entre los ejemplos específicos de  $R^1$  se incluyen: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, amino, beta-hidroxietilo, beta-metoxi (o etoxi)-etilo, beta-cianoetilo, carbetoximetilo, gamma-metoxipropilo, acetilmetilo, fenilo, tolilo, clorofenilo, metoxifenilo, bencilo, feniletilo, ciclohexilo, 2-piridilo, 2-tiazolilo, 1-piperidilo, 1-morfolinilo, dimetilamino, 2-etilhexilo, nonilo, dodecilo, n-butilfenilo y p-dodecilfenilo.

$R^1$  es de preferencia hidrógeno o alquilo inferior.

$R^2$  puede ser un grupo alquilo opcionalmente sustituido con 3 o mas átomos de carbono, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo. Cuando  $R^2$  es un grupo alquilo puede ser de cadena recta o ramificada.

Entre los ejemplos específicos de  $R^2$  se incluyen: n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, 2-etilhexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, tert-butilo, iso-butilo, sec-butilo, iso-pentilo, 2-metilbutan-1-ilo, nso-pentilo, pentan-2-ilo, pentan-3-ilo, 3-metilbutan-2-ilo, tert-pentilo, n-heptilo, n-nonilo, n-undecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, octadecilo, fenilo, o-, m- ó p-tolilo, bencilo, feniletilo, p-tert-butilfenilo, p-nonilfenilo, p-n-pentilo y 3,5,5-trimetilhexilo.

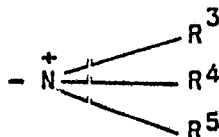
$R^2$  puede también ser derivado de una mezcla de alcoholes isoméricos o una mezcla de diferentes longitudes de cadena, en particular puede derivarse de mezclas comerciales de alcoholes de cadena larga.

Se prefiere que  $R^2$  sea un grupo alquilo de 5 ó mas átomos de carbono especialmente un grupo alquilo de 6 a 12 átomos de carbono.

El grupo  $-\text{COOR}^2$  puede estar en posición orto, meta o para con respecto al grupo azoico, pero se prefiere en posición orto, por ejemplo los colorantes preferidos tienen un componente diazoico que es un antranilato.

5 Como ejemplos de grupos catiónicos que se representan por  $\text{K}^+$  se incluyen grupos de amonio cuaternario, ciclamonio, hidrazinio, sulfonio, isotiouronio, hidroxiamonio esterificado y fosfonio que pueden estar asociados con cualquier anión  $\text{X}^-$ .

10 Como grupos de amonio cuaternario se indican grupos de la fórmula:



15 donde  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  representan grupos alquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituidos o uno puede ser un grupo fenilo, donde  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  tomados conjuntamente con el átomo de nitrógeno forman un anillo de 5 ó 6 miembros.

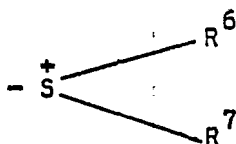
Como grupos de alquilo opcionalmente sustituidos  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  pueden mencionarse metilo, etilo, bencilo, ciclohexilo, beta-hidroxietilo.

20 Como anillos de 5 ó 6 miembros que pueden formarse a partir de  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  conjuntamente con el átomo de nitrógeno pueden mencionarse piperidina y morfolina (tal como las sales de piperidinio y morfolinio), en este caso el grupo  $\text{R}^3$  es alquilo o cicloalquilo opcionalmente sustituido. Estos últimos pueden describirse también como grupos de ciclamonio.

25 Como grupos de ciclamonio se indica a los siste-

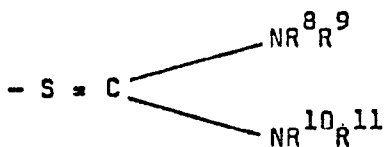
mas heterocíclicos que contienen en el anillo un átomo de nitrógeno cuaternario el cual es de preferencia el punto de unión del anillo al resto de la molécula, por ejemplo N-metilpiperidinio y N-metilmorfolinio, pero mas particularmente sistemas cuaternarios heterocíclicos aromáticos tales como piridinio, alfa-picolinio, beta-picolinio, gamma-picolinio, quinolinio, iso-quinolinio, e incluyendo sistemas heterocíclicos que contienen heteroátomos adicionales al átomo de nitrógeno cuaternizado y derivados sustituidos de los precedentes.

10 Como grupos sulfonio se indican a los grupos de la fórmula:



15 donde  $\text{R}^6$  representa un radical alquilo o alquilo sustituido tal como metilo o etilo,  $\text{R}^7$  representa un radical alquilo o alquilo sustituido tal como metilo, etilo, y delta-hidroxietilo, un radical cicloalquilo tal como ciclohexilo, un radical aralquilo tal como bencilo y un radical aralquilo tal como bencilo y un radical arilo tal como fenilo y p-tolilo.

20 Como isotiouronio se mencionan grupos en los cuales uno de sus formas resonantes puede representarse por la fórmula:



donde  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  representan átomos de hidrógeno o radicales de hidrocarburo o hidrocarburo sustituido o  $R^8$  y  $R^{10}$  pueden formar conjuntamente un radical alquileno.

5 Como ejemplos de radicales hidrocarburo e hidrocarburo sustituido que pueden representarse por  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  pueden mencionarse radicales alquilo, tales como metilo y etilo, radicales alquilo sustituidos tales como beta-hidroxietilo, radicales cicloalquilo tales como ciclohexilo, radicales aralquilo tales como bencilo y radicales arilo tales como fenilo y p-tolilo. Como un ejemplo de un radical alquileno que puede formarse por  $R^8$  y  $R^{10}$  conjuntamente puede mencionarse etileno. En este caso se forma un anillo de imidazolina.

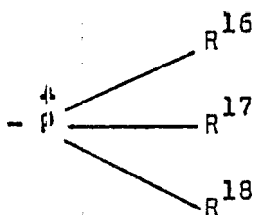
10 Como grupos de hidrazinio se indican los grupos de la fórmula  $\overset{+}{N}R^{12}R^{13}-NR^{14}R^{15}$  donde  $R^{12}$  representa radicales de alquilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo, aralquilo o fenilo o conjuntamente con  $R^{13}$  y el átomo de nitrógeno adyacente un sistema heterocíclico.

15  $R^{13}$  representa un radical fenilo, aralquilo, cicloalquilo o alquilo opcionalmente sustituido o conjuntamente con  $R^{12}$  el átomo de nitrógeno adyacente un sistema heterocíclico.

20  $R^{14}$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido o un radical acilo que puede formar un anillo con  $R^{15}$  y N o cuando  $R^{12}$  y  $R^{13}$  son distintos de fenilo, un radical fenilo.

25  $R^{15}$  representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente sustituido o un radical acilo.

Como grupos de fosfonio se indican los grupos de la fórmula:



donde R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> son radicales orgánicos que pueden ser iguales o diferentes, teniendo cada uno un átomo de carbono ligado directamente al átomo de fósforo. Como ejemplos de radicales orgánicos que pueden representarse por R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> pueden mencionarse radicales alifáticos, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, anilo, clorometilo, hidroximetilo y delta-hidroximetilo, radicales aromáticos, por ejemplo fenilo, naftilo, p-tolilo, p-clorofenilo, radicales aralquilo, por ejemplo bencilo y radicales heterocíclicos, por ejemplo -2-tienilo.

De preferencia el grupo catiónico K<sup>+</sup> es un grupo ciclamonio.

El anión X<sup>-</sup> puede ser cualquier anión de un ácido inorgánico u orgánico, capaz de formar una sal con un catión de nitrógeno cuaternario.

Entre los ejemplos del anión X<sup>-</sup> se incluyen los aniones inorgánicos tales como cloruro, bromuro, ioduro, tetraclorozincato, bisulfato, nitrato, sulfato, sulfamato, fosfato, borato, tetrafluoroborato, perclorato, fosfomolibdato e iones orgánicos tales como acetato, propionato, oxalato, moleato, lactato, succinato, cloroacetato, benzoato, metilsulfato, p-tolilsulfonato y metansulfonato. Los casos en los que el anión es polivalente el colorante contendrá una proporción molar correspondiente de la parte catiónica del colorante.

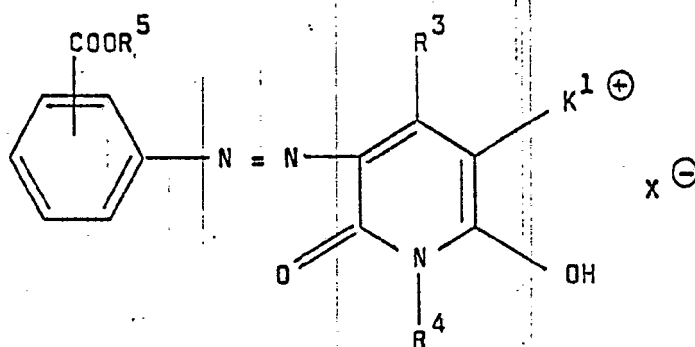
El anillo A puede llevar sustituyentes adicionales o puede tener un anillo benzo fusionado al mismo.

Entre los ejemplos de los sustituyentes adicionales que pueden estar presentes en el anillo A se incluyen los átomos de halógeno, cloro, y fluoro, alcoxilo por ejemplo metoxilo y etoxilo, alquilo, metilo, acilamino por ejemplo acetilamino, alcoxycarbonilo, por ejemplo metoxycarbonilo o un grupo alcoxycarbonilo  $-COOR^2$  donde  $R^2$  es tal como se ha definido antes, nitro, aciloxilo por ejemplo acetoxilo, ariloxi, por ejemplo fenoxilo, carbamilo, por ejemplo dietilaminocarbonilo, amino por ejemplo metilamino, alquilsulfonilo, fenoxi sulfonilo, trifluorometilo, alcoxycarbonilamino, dialquilaminosulfamilo, monoalquilaminosulfamilo, acilo por ejemplo acetilo, ciano, arilazo, arilo por ejemplo fenilo, arilo sustituido, por ejemplo 4-(2'-hidroxi-3-piridinio-4'-metilpirid-6'-ona-5'-ilazo)-3-alcoxycarbonilfenilo.

Si se hallan presentes sustituyentes adicionales en el anillo A se prefiere que tales sustituyentes sean el grupo metilo o metoxilo, un átomo de cloro o un grupo alcoxycarbonilo de la fórmula  $-COOR^2$ .

El anillo benzo puede estar fusionado en el anillo A en las posiciones 2, 3; 3,4; 4,5; ó 5,6 en relación al grupo azo como 1 pero la posición de cualquiera de dichos anillos benzo dependerá de la posición del grupo  $-COOR^2$ .

Una clase preferida de colorantes es la de la fórmula:



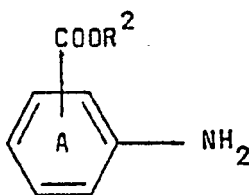
donde  $R^3$  es un grupo alquilo inferior,  $R^4$  es hidrógeno o un grupo alquilo inferior,  $R^5$  es un grupo alquilo de mas de 5 átomos de carbono,  $K^{1\oplus}$  es un grupo cicloamonio y  $A^{\ominus}$  es un anión.

5

Son miembros particularmente preferidos de esta clase, aquellos en los cuales  $R^3$  es metilo,  $R^4$  es hidrógeno,  $R^5$  es alquilo de 6 a 12 átomos de carbono y  $K^{1\oplus}$  espiridinio o un grupo alfa-, beta- o gamma-picolinio, especialmente cuando el grupo  $-COOR^5$  está en posición orto con relación al grupo azo.

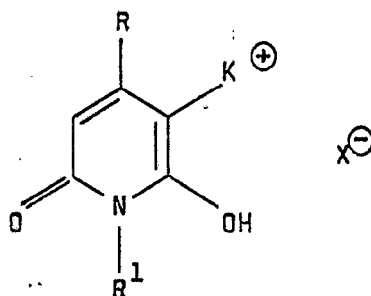
10

Como característica adicional de la presente invención se provee un procedimiento para la preparación de los colorantes de la invención que comprende diazoar una amina aromática de la fórmula:



15

donde A y  $R^2$  son tal como se han definido antes y acoplar la sal de diazonio con una piridona de la fórmula:



donde R, R<sup>1</sup> y K son tal como se han definido antes.

Las etapas de diazoación y copulación del procedimiento pueden llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo mezclando una solución de la amina diazoada, obtenida de manera conocida con una solución acuosa del componente de copulación.

Entre los ejemplos de aminas aromáticas que pueden usarse como componentes diazoicos se incluyen:

10	<u>n</u> -butil antranilato	<u>sec</u> -butil antranilato
	<u>n</u> -hexilantranilato	<u>iso</u> -pentil antranilato
	<u>n</u> -octil antranilato	2-metil-butan-1-il antranilato
	<u>n</u> -decil antranilato	neo-pentil antranilato
	<u>n</u> -dodecilantranilato	pentan-2-il antranilato
15	<u>tert</u> -butil antranilato	pentan-3-il antranilato
	<u>p</u> -nonilfenil antranilato	3-metil-butan-2-il antranilato
	<u>iso</u> -butil antranilato	<u>tert</u> -pentil antranilato
	<u>n</u> -heptil antranilato	<u>n</u> -heptadecil antranilato
	<u>n</u> -nonil antranilato	octadecil antranilato
20	<u>n</u> -undecil antranilato	fenil antranilato
	<u>n</u> -tridecil antranilato	bencil antranilato
	<u>n</u> -pentadecil antranilato	<u>p-tert</u> -butilfenil antranilato
	<u>n</u> -hexadecil antranilato	<u>p-n</u> -pentilfenil antranilato
	2,5- <u>bis</u> -hexiloxicarbonilanilina	2-noniloxicarbonil-5-cloroani

		lina
	2-hexiloxicarbonil-4-nitroani	2-dodeciloxicarbonil-4-dietil
	lina	amino-anilina
	2-noniloxicarbonil-4-metoxi-	2-dodeciloxicarbonil-4-acetoxi
5	anilina	anilina
	2-propiloxicarbonil-4-fenil-	2-propiloxicarbonil-4-fenilazo
	anilina	-anilina
	<u>m</u> -aminopropil benzoato	<u>m</u> -aminobutil benzoato
	<u>m</u> -aminoamil benzoato	<u>m</u> -aminohexil benzoato
10	<u>m</u> -aminooctil benzoato	<u>m</u> -aminononil benzoato
	<u>m</u> -aminododecil benzoato	<u>m</u> -aminohexil benzoato
	<u>p</u> -aminononil benzoato	<u>p</u> -aminododecil benzoato
	<u>p</u> -aminofenil benzoato	<u>m</u> -aminobenzil benzoato
	<u>m</u> -aminofenil benzoato	<u>p</u> -aminobenzil benzoato
15	3,5,5-trimetilhexilantranilato.	

Ejemplos de componentes de copulación de piridona que pueden ser utilizados incluyen:

- 2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidro-pi  
ridina,
- 20 1,2'-4-trimetil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-6-hidroxi-1,2-di  
hidropiridina,
- 1-(3"-metoxi)-n-propil-2-ceto-3-(2'-cloro)-cloruro de piridinio-  
-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 1-n-butil-2-ceto-3-(4'-etil)-cloruro de piridinio-4-metil-6-hi  
droxi-1,2-piridina,
- 25 1-(2"-etil)-hexil-2-ceto-3-(3'-ciano)-cloruro de piridinio-metil  
-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 1-(2"-hidroxi)-etil-2-ceto-3-(2'-metoxi)-cloruro de piridinio-  
-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 30 1-(2"-N'"'-metilpiperazinil)-etil-2-ceto-3-(2'-metil)-cloruro de

- piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
1-(2''-etil)-hexil-2-ceto-3-cloruro de quinolinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-piridina,  
1-metil-2-ceto-3-cloruro de isoquinolinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-  
5 -dihidropiridina,  
1-fenil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-di-  
hidropiridina,  
1-(2''-cloro)-fenil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-hi-  
droxi-1,2-dihidropiridina,  
10 1-(3''-metil)-fenil-2-ceto-3-(2'-metil)-cloruro de piridinio-4-  
-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
1-dimetilamino-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-hidroxi-  
-1,2-dihidropiridina,  
1-amino-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-di-  
15 hidropiridina,  
1-pirrolidinil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-hidroxi-  
-1,2-dihidropiridina,  
1-(N-metil)-piperazinil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-  
-hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
20 1-morfolinil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-  
-dihidropiridina,  
1-(4'-dimetilamino)-fenil-2-ceto-3-(2''-metil)-cloruro de piridi-  
nio-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
1-amino-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-etoxicarbonil-6-hidroxi-  
25 -1,2-dihidropiridina,  
1-dimetilamino-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-fenil-6-hidroxi-  
-1,2-dihidropiridina,  
1-(3'-dibutilamino)-n-propil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-me-  
til-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
30 1-(2'-dietilamino)-etil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-

- hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
 1-(2'-hidroxi-etilamino)-etil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-me  
 til-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
 1-[2'-(2'-hidroxi-etoxi)-etilamino]-2-ceto-3-cloruro de piridi  
 5 nio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
 1-(2'-morfolinil)-etil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-  
 -hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
 1-(2'-N-metilpiperacínil)-etil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-  
 -metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
 10 2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-etoxicarbonil-6-hidroxi-1,2-di  
 hidropiridina,  
 2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-N'',N''-dimetilcarbamoil-6-hidro  
 xi-1,2-dihidropiridina,  
 2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-fenil-6-hidroxi-1,2-dihidropiri  
 15 dina,  
 1-etil-2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dih  
 dropiridina,  
 1-metil-2-ceto-3-cloruro de trimetilamonio-4-metil-6-hidroxi-1,2  
 -dihidropiridina,  
 20 2-ceto-3-cloruro de dimetilbencilamonio-4-metil-6-hidroxi-1,2-  
 -dihidropiridina,  
 1-etil-2-ceto-3-[N-metil-1-cloruro de piperidinio]-4-metil-6-  
 -hidroxi-1,2-dihidropiridina,  
 2-ceto-3-[N-metil-1'-cloruro de pirrolidinio]-4-metil-6-hidro  
 25 xi-1,2-dihidropiridina,  
 2-ceto-3-[N-metil-1'-cloruro de morfolinio]-4-metil-6-hidroxi-  
 -1,2-dihidropiridina,  
 2-ceto-3-cloruro de dimetilsulfonio-4-etil-6-hidroxi-1,2-dihidro  
 piridina,  
 30 2-ceto-3-(cloruro de dimetilhidrazinio)-4-metil-6-hidroxi-1,2-

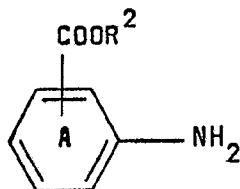
-dihidropiridina,

2-ceto-3-cloruro de trimetilfosfonio-4-etil-5-hidroxi-1,2-dihidropiridina.

5 Pueden usarse también compuestos de piridona similares a los enumerados antes, pero cuando el grupo catiónico es un grupo alfa-, beta- o gamma-picolinio.

Un anión presente en el colorante de la invención puede reemplazarse por métodos conocidos, por ejemplo por metátesis.

10 Un método alternativo para producir los colorantes de la invención es diazando una amina de fórmula:



15 y copulando el compuesto diazobico con un éster acilacético, por ejemplo, acetoacetato de etilo mediante un método conocido y luego hacer reaccionar el producto con una sal de una amida de ácido acético que contiene un grupo catiónico en presencia de un catalizador y un solvente tal como metanol.

20 Los colorantes de la invención son valiosos para la coloración de materiales poliméricos sintéticos por aplicación desde un baño acuoso. Los colorantes tienen un rápido régimen de coloración y pueden por lo tanto ser usados ventajosamente en mezcla con colorantes comercialmente conocidos. Los presentes colorantes proporcionan brillantes tonalidades de alta fuerza tintórea.

25 En particular los colorantes de la invención son

valiosos para colorear materiales de acrilonitrilo o mezclas de los mismos y pueden aplicarse a los mismos desde baños de teñidos ácidos, neutros o levemente alcalinos (por ejemplo pH desde 3 - 8) a temperaturas comprendidas entre por ejemplo 40º C. y 120º C., de preferencia, entre 80º C. y 120º C. o por técnicas de impresión usando pastas de impresión espesas. Se obtienen tintes de un amarillo a naranja brillantes de excelentes propiedades de firmeza al lavado, transpiración, plisado por vapor y a la luz.

Los colorantes de la invención tienen una ventaja ya que tienen valores de compatibilidad dentro de la gama de 2,5 a 3,5, es decir aproximadamente 3 tal como se verifica mediante el método para la determinación de valores de compatibilidad descrito en el Journal of the Society of Dyers and Colourists, Volume 87, No. 2, pág. 60 (1971). La compatibilidad se verifica en una escala de 1 a 5 y los tintoreros involucrados en el teñido de materiales de poliacrilonitrilo muestran una marcada preferencia por los colorantes que tienen un valor de compatibilidad o valor V.C. tal como es conocido, de 2,5 a 3,5. Adicionalmente, los colorantes de V.C. 2,5 a 3,5 son compatibles en las propiedades de teñido con la gran mayoría de principales colorantes comerciales usados en el teñido de poliacrilonitrilo.

Los colorantes de esta invención tienen también la valiosa ventaja de que proporcionan brillantes tonalidades amarillas las cuales, aún en matices pálidos tienen excelente firmeza a la luz.

Los colorantes comerciales amarillos tales como amarillo básico 13 (índice de color) poseen la desventaja de que son inestables en solución acuosa y se descomponen con pérdida de color durante el procedimiento del teñido o al almacenar

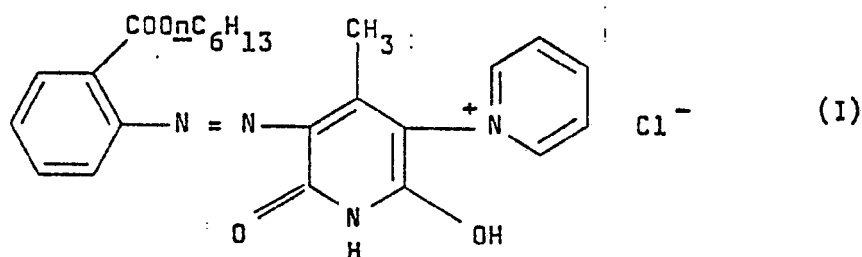
lo en solución acuosa. Los colorantes de la presente invención no están sometidos a tal desventaja.

Los colorantes de la invención pueden aplicarse también por un procedimiento de transferencia en húmedo en el cual un soporte tal como papel es impreso con una tinta que con  
5 tiene un colorante, el soporte impreso se coloca en contacto con un material textil y la tonalidad se somete luego a calor y presión bajo condiciones de humedad.

La invención se ilustra mediante los siguientes  
10 ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se dan en peso excepto que se indique lo contrario.

#### EJEMPLO 1

4,22 partes de antranilato de n-hexilo en 25 partes de ácido clorhídrico 2N se agitan a 0 - 52 C. y se agregan  
15 10,4 partes de nitrito de sodio 2N gota a gota durante 15 min. Después de agitar a 0 - 52 C. durante 15 min., se elimina el ex-  
ceso de ácido nitroso por adición de un poco de solución de áci-  
do sulfámico al 20 %. Una solución de 4,8 partes de 2-ceto-3-  
-cloruro de piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina en  
20 100 partes de agua se agita a 0 - 52 C. y la solución diazoica anterior se agrega luego en el término de 5 min. Luego de agi-  
tar durante 1 hora a 0 - 52 C. se separa por filtración el sólido  
amarillo brillante, se lava con salmuera al 10 % y luego se  
seca a 602 C. para proporcionar 10,6 partes de un polvo amari-  
25 llo que tiñe copolímeros de poliacrilonitrilo y acrílonitrilo en tonalidades amarillo verdosas de sobresaliente firmeza a la luz y firmeza al lavado y que tiene la estructura (I):

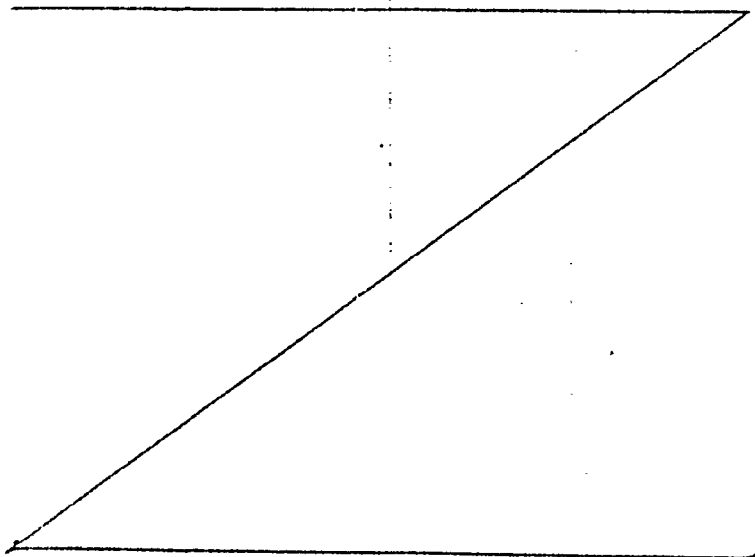


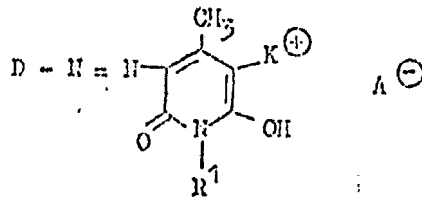
5

Pueden obtenerse otros colorantes amarillo verdosos por métodos similares y se describen en la siguiente tabla. La primera columna muestra el componente diazoico correspondiente a D, la segunda columna el sustituyente  $R^1$  y la tercera columna el sustituyente  $-K^+$ . El anión se muestra en la columna final.

10

Cuando no se indica lo contrario el grupo alquilo del grupo éster en el componente diazoico es normal, es decir cadena recta.

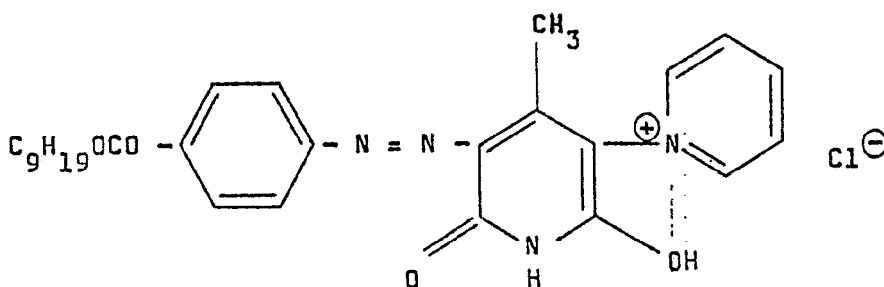




Ejemplo No.	Compon. diazoico corresp. a D	R <sup>1</sup>	K <sup>+</sup>	A <sup>-</sup>
2		H		Cl <sup>-</sup>
3	"	"		CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
4	"	CH <sub>3</sub>	"	Cl <sup>-</sup>
5	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>
6	"	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c}   \\ CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$		Cl <sup>-</sup>
7		"	"	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
8	"	H	"	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
9	"	CH <sub>3</sub>		Cl <sup>-</sup>
10		H		Cl <sup>-</sup>
11	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		Cl <sup>-</sup>

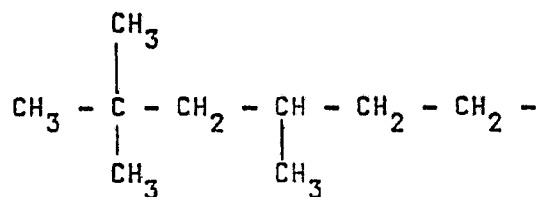
EJEMPLO 12

5,0 partes de benzoato-4-aminononilo se disuelven en 20 partes de ácido acético glacial y 5 partes de ácido clorhídrico concentrado. 10 partes de nitrito de sodio 2N se agregan luego mientras se mantiene la temperatura a 0 - 5º C. y se agita luego la mezcla a 0 - 5º C. durante 1/4 de hora. El exceso de ácido nitroso se elimina por adición de unas pocas gptas de solución de ácido sulfámico al 20 %. Una solución de 4,58 partes de 2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina en 150 partes de agua se agita a 0 - 5º C. y la solución diazoica anterior se agrega luego en el término de 10 min. Después de agitar después de 1 hora a temperatura ambiente, se agrega sal de un volumen/peso de 15 % y luego se agita la mezcla durante 15 min. El sólido amarillo brillante se separa por filtración y se lava con 50 partes de salmuera al 10 % y luego se seca a 60º C. para proporcionar un polvo amarillo rojizo que tiñe el copolímero de poliacrilonitrilo y acrilonitrilo en tonalidades amarillo verdosas de sobresaliente firmeza a la luz y firmeza al lavado y que tiene la estructura (I):



El benzoato de 4-aminononilo usado en este ejemplo se preparó por reacción de anhídrido isatóico con 3,5,5-tri

metil-hexan-1-ol, teniendo el grupo nonilo la fórmula:

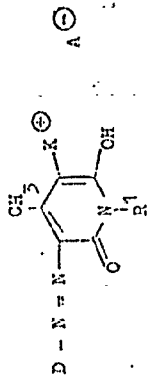


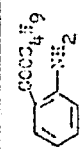
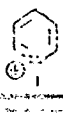
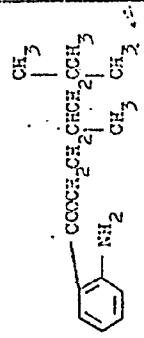
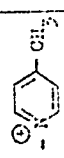
Pueden prepararse colorantes similares reemplazando el benzoato de 4-aminononilo por cantidades equivalentes de ésteres de hexilo o dodecilo de cadena recta o ramificada de ácido p-aminobenzoico.

Pueden obtenerse otros colorantes por métodos similares a los descritos en los ejemplos precedentes y se muestran en la Tabla II. La primera columna muestra el componente diazoico correspondiente a D, la segunda columna muestra el sustituyente  $R^1$ , la tercera columna muestra el sustituyente  $K^+$  y la columna final la tonalidad impartida por el colorante a las fibras de poliacrilonitrilo. El anión se muestra en la cuarta columna.

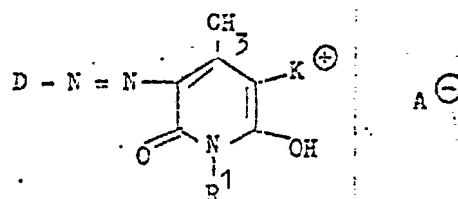
Cuando el grupo alquilo del éster en el componente diazoico no se muestra como ramificado es normal, es decir del grupo alquilo de cadena recta.

TABLA II




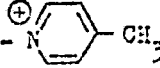
Ej.	Componente diazoico correspondiente a D	R <sup>1</sup>	K <sup>⊕</sup>	A <sup>⊖</sup>	Matices impart. a fib. acríl.
13		C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>		Cl <sup>⊖</sup>	amarillo viscoso
14		H	"	Cl <sup>⊖</sup>	"
15	"	"	"	FO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	"
16	"	"		Cl <sup>⊖</sup>	"

T A B L A II

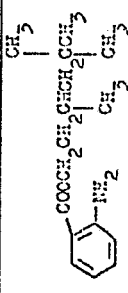
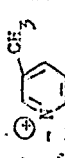


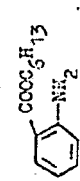



Ej.	Componente diazoico correspondiente a D	R <sup>1</sup>	K <sup>⊕</sup>
13		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
14		H	"
15	"	"	"
16	"	"	

A<sup>⊖</sup>

A <sup>⊕</sup>	A <sup>⊖</sup>	Matiz impart. a fib. acríl.
	Cl <sup>⊖</sup>	amarillo verdoso
"	Cl <sup>⊖</sup>	"
"	SO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>⊖</sup>	"
	Cl <sup>⊖</sup>	"

**POOR  
QUALITY**

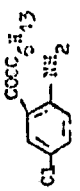
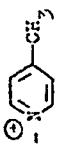
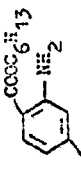

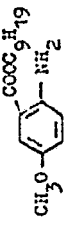
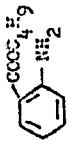
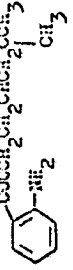
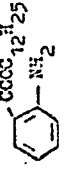
17		H		Cl <sup>⊖</sup>	Amarillo verdoso
18	"	"		"	"
19	"	"		$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"
20	"	"	"	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	"
21	"	"	"	NO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	"
22		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		Cl <sup>⊖</sup>	"
23	"	CH <sub>3</sub>	"	"	"
24	"	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	"	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	"

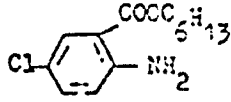
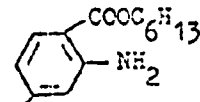
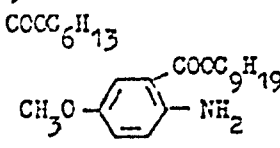
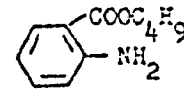
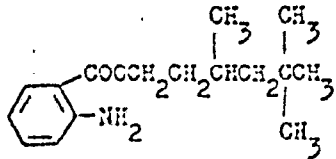
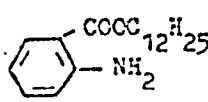
17		H
18	"	"
19	"	"
20	"	"
21	"	"
22		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
23	"	CH <sub>3</sub>
24	"	C <sub>2</sub> C <sub>5</sub>

**POOR  
QUALITY**

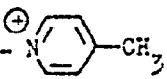

H		Cl <sup>-</sup>	Amarillo verdoso
"		"	"
"		1/2 SO4 <sup>2-</sup>	"
"	"	HSO4 <sup>-</sup>	"
"	"	NO3 <sup>-</sup>	"
4H 9		Cl <sup>-</sup>	"
CH3	"	"	"
2C 5	"	1/2 SO4 <sup>2-</sup>	"

**POOR  
QUALITY**

25		H		Amarillo verdoso
26	"	CH <sub>3</sub>	"	"
27		H		"
28		H	"	Amarillo rojizo
29	"	CH <sub>3</sub>	"	"
30		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	Amarillo verdoso
31		NH <sub>2</sub>	"	"
32		NH <sub>2</sub>	"	"

25	 <chem>CCCCCCCCNC(=O)c1ccc(Cl)cc1</chem>	H
26	"	CH <sub>3</sub>
27	 <chem>CCCCCCCCNC(=O)c1ccccc1</chem>	H
28	 <chem>CCCCCCCCCNC(=O)c1ccc(OC)cc1</chem>	H
29	"	CH <sub>3</sub>
30	 <chem>CCCCCCCCCNC(=O)c1ccc(N)cc1</chem>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
31	 <chem>CC(C)(C)C(C)(C)CNC(=O)c1ccccc1</chem>	NH <sub>2</sub>
32	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCCNC(=O)c1ccccc1</chem>	NH <sub>2</sub>

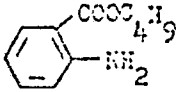



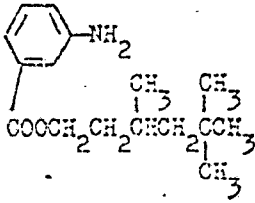
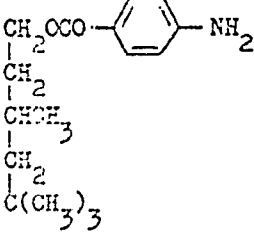
**POOR  
QUALITY**









H		$\text{Cl}^-$	Amarillo verdoso
CH <sub>3</sub>	"	"	"
H		$\text{Cl}^-$	"
H	"	"	Amarillo rojizo
CH <sub>3</sub>	"	"	"
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	"	Amarillo verdoso
NH <sub>2</sub>	"	"	"
NH <sub>2</sub>	"	"	"

**POOR  
QUALITY**

33				Amarello verdoso
34	"		"	"
35	"		"	"
36				"
37	"	H.		"
38		"	"	"

POOR  
QUALITY

33		
34	"	
35	"	
36		CH <sub>3</sub>
37	"	H
38		"

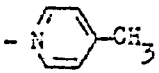
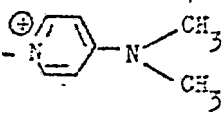

		$\text{Cl}^-$	Amarillo verdoso
$\text{CH}_2$ 	"	"	"
	"	"	"
$\text{CH}_3$ 		"	"
$\text{H}_2$ 		$\frac{1}{2} \text{SO}_3^{2-}$	"
"	"	"	"

**POOR  
QUALITY**



39	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CHCH}_3 \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{C}(\text{CH}_3)_3  \end{array}  $	CH <sub>3</sub>
40	$  \begin{array}{c}  \text{COCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2  \end{array}  $	H
41	"	H
42	"	CH <sub>3</sub>
43	"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
44	$  \begin{array}{c}  \text{COCOC}_6\text{H}_{13} \\    \\  \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NH}_2  \end{array}  $	CH <sub>3</sub>

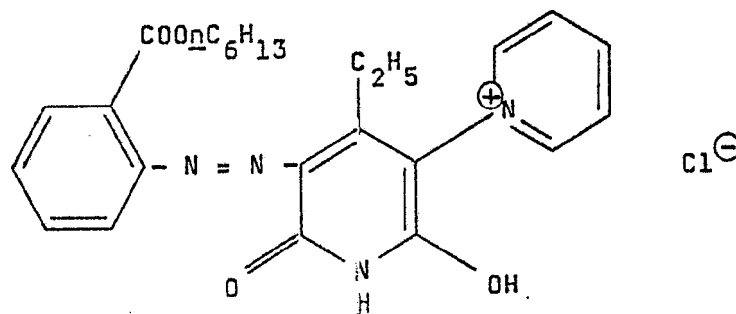
**POOR  
QUALITY**

CH <sub>3</sub>		Cl <sup>⊖</sup>	Amarillo verdoso
H		"	"
H		CH <sub>3</sub> COO <sup>⊖</sup>	"
CH <sub>3</sub>	"	"	"
<sup>2</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"	Cl <sup>⊖</sup>	"
CH <sub>3</sub>	"	"	Amarillo

**POOR  
QUALITY**

EJEMPLO 45

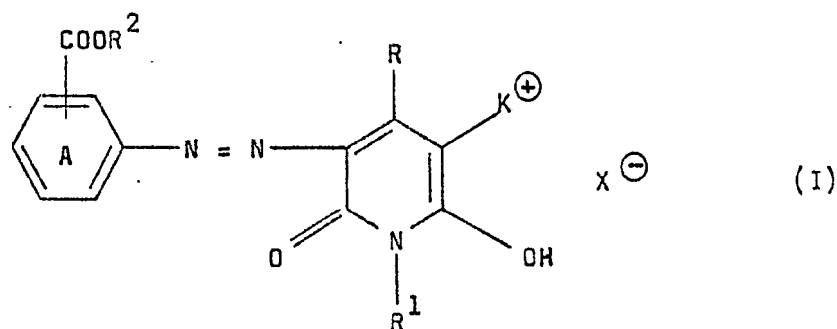
5 4,22 partes de antranilato de n-hexilo en 25 partes de ácido clorhídrico 2N se agitan a 0 - 52 C. y se agregan gota a gota en el término de 15 min. 10,4 partes de nitrito de sodio 2N. Una solución de 5,0 partes de 2-ceto-3-cloruro de piridinio-4-etil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina en 100 partes de agua se agitan a 0 - 52 C. y la solución diazoica anterior se agrega en 10 min. El sólido amarillo brillante resultante se se para por filtración y se seca para proporcionar un polvo amarillo rojizo que tiñe copolímeros de poliacrilonitrilo y acriloni-  
 10 trilo en tonalidades amarillo verdosas de sobresaliente firmeza a la luz y firmeza al lavado y que tiene la estructura:



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

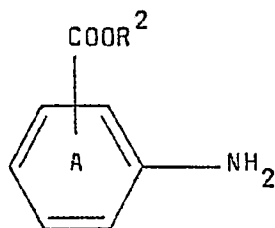
REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos libres de grupos de ácido carboxílico y ácido sulfónico, que tienen la fórmula (1):



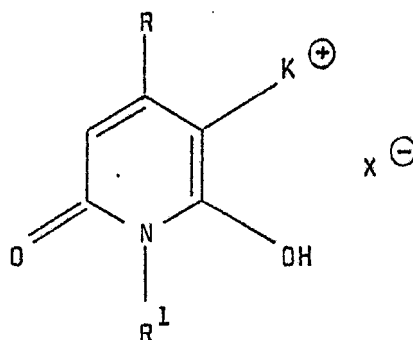
10 donde R es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, nitro, hidroxí o amino o un radical orgánico, R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno, un hidrocarburo opcionalmente sustituido o un radical heterocíclico o un grupo amino que puede estar sustituido, R<sup>2</sup> es un grupo alquilo opcionalmente sustituido con 3 o mas átomos de carbono, un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo aralquilo, K<sup>+</sup> es un grupo catiónico, X<sup>-</sup> es un anión y el anillo A puede llevar sustituyentes adicionales o puede tener un anillo benzo fusionado al mismo, caracterizado porque comprende diazoar una amina aromática de la fórmula:

15



y copular la sal de diazonio resultante con una piridona de la

fórmula:



donde A, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, K<sup>+</sup> y X<sup>-</sup> son tal como se han definido anteriormente.

5

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R es un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono.

3a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque R es metilo.

10

4a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque R<sup>1</sup> es hidrógeno o un grupo alquilo inferior.

15

5a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque R<sup>2</sup> es un grupo alquilo de 5 o mas átomos de carbono.

6a.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque R<sup>2</sup> es un grupo alquilo que contiene de 6 a 12 átomos de carbono.

20

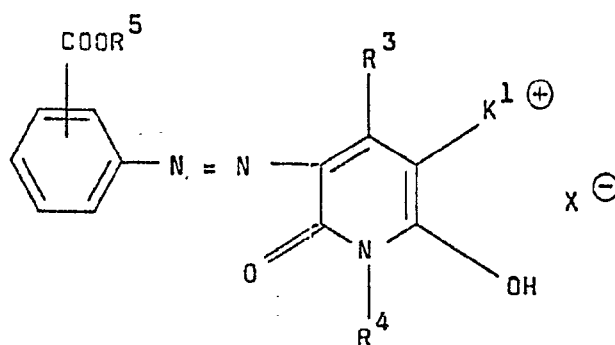
7a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el grupo COOR<sup>2</sup> está en la posición orto con respecto al grupo azoico.

8a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin

dicaciones precedentes, caracterizado porque el anillo A contiene un sustituyente adicional, un grupo metilo o metoxilo, un átomo de cloro o un grupo de la fórmula  $-\text{COOR}^2$  donde  $\text{R}^2$  es tal como se define en la reivindicación 1.

5

9a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto obtenido puede ser de fórmula:



10

donde  $\text{R}^3$  es un grupo alquilo inferior,  $\text{R}^4$  es hidrógeno o un grupo alquilo inferior,  $\text{R}^5$  es un grupo alquilo de mas de 5 átomos de carbono,  $\text{K}^1+$  es un grupo ciclamonio y  $\text{X}^-$  es un anión.

10a.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque  $\text{R}^3$  es metilo,  $\text{R}^4$  es hidrógeno o metilo,  $\text{R}^5$  es alquilo de 6 a 12 átomos de carbono y  $\text{K}^1+$  es piridinio o un grupo alfa-, beta- o gamma-picolinio.

15

11a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el grupo  $-\text{COOR}^5$  está en posición orto con respecto al grupo azoico.

12ª.- Procedimiento para la obtención de colorantes azoicos libres de grupos de ácido carboxílico y ácido sulfónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

26 AGO. 1976

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ

p. p. Firmado: L. Gesta Fernández

