



19 ES	21	NUMERO	10 A 1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21-1-77	455229

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
2694/76	23 de enero de 1.976	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B D06P	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES AZOICOS

71 SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

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

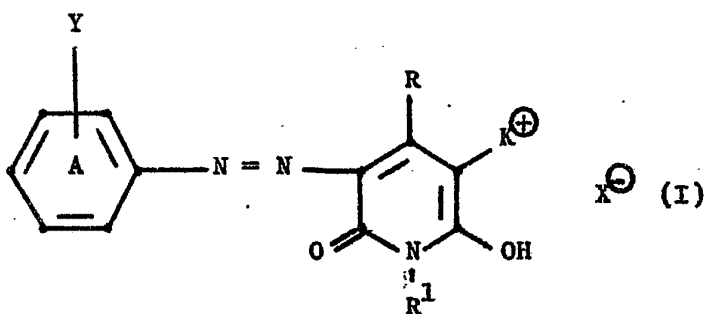
73 INVENTOR (ES)
BRIAN PARTON

74 TITULO (ES)

75 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO y MODET

Esta invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de nuevos colorantes azoicos, solubles en agua,
útiles para la coloración de materiales poliméricos sinté-
ticos en forma de cintas, tiras, fibras, películas, hilos y
5 materiales textiles en general. Los colorantes son parti-
cularmente valiosos para la coloración de polímeros y copo-
límeros de acrilonitrilo y de dicianoetileno y también de
poliamidas y poliésteres modificados con ácidos.

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



donde R es un átomo de hidrógeno, halógeno, un grupo ciano,
25 nitro, hidroxilo o amino o un radical orgánico, R¹ es un átomo
de hidrógeno, hidrocarburo opcionalmente sustituido o un ra-
dical heterocíclico o un grupo amino que puede estar substi-
tuido, Y es un grupo alquilo o alcoxi que contiene más de 2
átomo de carbono o un grupo ariloxi sustituido por alquilo,
30 K⁺ es un grupo catiónico, X⁻ es un anión y el anillo A puede

llevar substituyentes adicionales o puede tener un anillo benzo fundido sobre 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 únicamente en una de estas formas tautoméricas, pero debe comprenderse que esta invención incluye dentro de su alcance los colorantes en cualquiera de las formas tautoméricas posibles.

R puede ser un átomo de hidrógeno, halógeno, grupo ciano, nitro, hidroxilo o amino o un radical orgánico, y son ejemplos de tales radicales orgánicos los que incluyen alquilo opcionalmente substituido, arilo, aralquilo, cicloalquilo y radicales heterocíclicos, éster de ácido carboxílico y amida de ácido carboxílico, grupos hidrocarbilo y amino substituido.

Entre los ejemplos específicos de R se incluyen metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, β -hidroxietilo, β -metoxi (o etoxi)-etilo, β -cianoetilo, carbetoimetilo, acetilmetilo, fenilo, clorofenilo, metoxifenilo, bencilo, feniletilo, ciclohexilo, 2-piridilo, 2-tiazolilo, 1-piperidilo, 2-morfolinilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, carbamilo, *N,N'*-dimetilcarbamilo, *N,N'*-dietilcarbonamido, cloro, ciano, nitro, amino, hidroxilo, bromo, metoxi, etoxi, dietilamino, *N*-metil-bencilamino, *N*-metilanilino, anilino, metoxicarbonilmetilo, metilsulfonilmetilo, anilincarbonilmetilo, cianometilo, *N,N*-dimetilaminocarbonilmetilo, *N*-nonilcarbamilo, noniloxicarbonilo, *N*-fenilcarbamilo, *N*-bencilcarbamilo, *N,N*-dibencilcarbamilo, 2-furilo, 2-tienilo, 2-pirrilo y fenoximetilo. De preferencia R es un alquilo inferior de 1-4 átomos de carbono.

R^1 puede ser un átomo de hidrógeno, un hidrocarburo

opcionalmente substituído o un radical heterocíclico o un grupo amino que puede estar substituído.

Entre los ejemplos específicos de R^1 se incluyen metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, β -hidroxietilo, β -metoxi (o etoxi)-etilo, β -cianoetilo, carbetoximetilo, γ -metoxipropilo, acetilmetilo, fenilo, toliilo, clorofenilo, metoxifenilo, bencilo, feniletilo, ciclohexilo, 2-piridilo, 2-tiazolilo, 1-piperidilo, 1-morfolinilo, dimetilamino, 2-etilhexilo, nonilo, dodecilo, p-butilfenilo y p-dodecilfenilo. De preferencia R^1 es hidrógeno o un alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono.

Y es un grupo alcoxi o alquilo que contiene más de 2 átomos de carbono o un grupo ariloxi substituído por alquilo.

Entre los ejemplos específicos de Y se incluyen propilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, propiloxi, butiloxi, pentiloxi, hexiloxi y octiloxi en cuyos grupos alcoxi o alquilo la porción alquilo puede ser de cadena ramificada o recta, por ejemplo el grupo butilo puede ser n-butilo, sec-butilo o tert-butilo. Son ejemplos de grupos ariloxi substituídos por alquilo o-, m- y p-metilfenoxi, y 2,4-dimetilfenoxi.

Los colorantes preferidos de la invención son aquellos donde Y es un grupo alcoxi o alquilo que contiene más de 3 átomos de carbono, particularmente de 4 a 16 átomos de carbono.

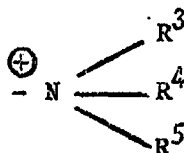
El grupo Y está de preferencia en la posición para en relación al grupo azoico.

Como ejemplos de los grupos catiónicos que están representados por K^+ se incluyen amonio cuaternario, cicloamónio, hidracinio, sulfonio, isotiouronio, hidroxilamino

eterificado y grupos fosfonio que pueden estar asociados con cualquier anión X^- .

Como grupos de aminio cuaternario se indican los grupos de la fórmula

5



10

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

15

Como grupos alquilo opcionalmente substituidos R^3 , R^4 y R^5 pueden mencionarse metilo, etilo, bencilo, ciclohexilo, β -hidroxi etilo.

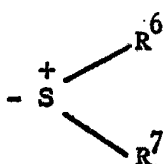
25

Como anillos de 5 ó 6 miembros que pueden formarse a partir de R^4 y 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 R^3 es cicloalquilo o alquilo opcionalmente substituido. Estos últimos pueden también describirse como grupos ciclamonio. Como grupos ciclamonio se indican los sistemas heterocíclicos que contienen en el anillo un átomo de nitrógeno cuaternizado que es de preferencia el punto de unión del anillo al resto de la molécula, por ejemplo N-metilpiperidinio y N-metilmorfolinio, pero más particularmente sistemas cuaternarios heterocíclicos aromáticos tales como piridinio, α -picolinio, β -picolinio, γ -picolinio, 4-dimetilaminopiridinio, iso-quinolinio y que incluyen sistemas hetero-

30

cíclicos que contiene heteroátomos adicionales al átomo de nitrógeno cuaternizado y derivados sustituidos de los precedentes.

5 Como grupos sulfonio pueden indicarse los grupos de la fórmula

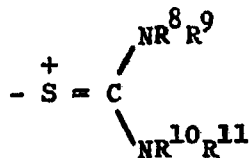


10

donde R^6 representa un radical alquilo sustituido o alquilo tal como metilo o etilo, R^7 representa un radical alquilo sustituido o alquilo tal como metilo, etilo y δ -hidroxietilo, un radical cicloalquilo tal como ciclohexilo, un radical aralquilo tal como bencilo y un radical arilo tal como fenilo y p-tolilo.

15

Como grupos de isotiouronio pueden indicarse los grupos que en una de sus formas resonantes pueden representarse por la fórmula



25

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

30

Como ejemplos de hidrocarburos y radicales de hidrocarburo sustituido que pueden representarse por R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} pueden mencionarse radicales alquilo tal como metilo y

5 etilo, radicales alquilo substituido tal como β -hidroxietilo, radicales cicloalquilo tal como ciclohexilo, radicales aralquilo tal como bencilo, y radicales arilo tal 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.

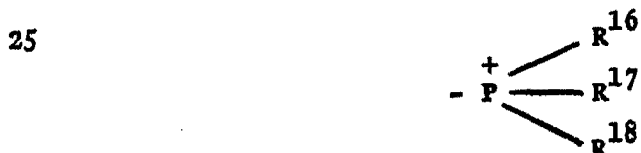
10 Como grupos de hidracinio puede mencionarse grupos de la fórmula $NR^{12}R^{13}-NR^{14}R^{15}$ donde R^{12} representa un radical fenilo o aralquilo, cicloalquilo, alquilo substituido opcionalmente, o conjuntamente con R^{13} y el átomo de nitrógeno adyacente un sistema heterocíclico.

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

R^{14} representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo opcionalmente substituido 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.

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

Como grupos fosfonio pueden indicarse los grupos de la fórmula



30 donde R^{16} y R^{17} y R^{18} son radicales orgánicos que pueden ser iguales o diferentes, teniendo cada uno un átomo de carbono

adherido directamente al átomo de fósforo. Como ejemplos de radicales orgánicos que pueden representarse por R^{16} , R^{17} y R^{18} pueden mencionarse radicales alifáticos, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, alilo, clorometilo, hidroximetilo y δ -hidroximetilo, radicales aromáticos, por ejemplo fenilo, naftilo, p-clorofenilo, radicales aralquilo, por ejemplo bencilo y radicales heterocíclicos por ejemplo -2-tienilo.

Los grupos catiónicos preferidos son grupos ciclamonio.

El anión X puede ser un anión de un ácido orgánico o inorgánico capaz de formar una sal con un catión de nitrógeno cuaternario.

Son ejemplos del anión X^- que incluyen los aniones inorgánicos el cloruro, bromuro, ioduro, tetraclorozincato, bisulfato, nitrato, sulfato, sulfamato, fosfato, borato, tetrafluoroborato, perclorato, fosfomolibdato y iones orgánicos tales como acetato, propionato, oxalato, moleato, lactato, succinato, cloroacetato, benzoato, metilsulfato, p-telil sulfonato y metansulfonato. En el caso en el que el anión es polivalente el colorante contiene una proporción polar correspondiente de la parte catiónica del colorante.

El anillo A puede llevar substituyentes adicionales o tener un anillo benzo fundido en el mismo.

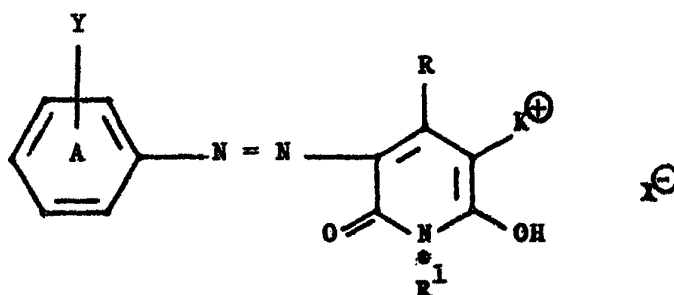
Ejemplos de substituyentes adicionales que pueden estar presentes en el anillo A son átomos de halógeno, por ejemplo cloro, bromo y fluoro, alcoxilo por ejemplo metoxi y etoxi, alquilo por ejemplo metilo, acilamino por ejemplo acetilamino, alcoxicarbonilo por ejemplo metoxicarbonilo, nitro, aciloxi por ejemplo acetoxi, ariloxi por ejemplo fenoxi,

carbamilo por ejemplo dietilaminocarbonilo, amino por ejemplo metilamino, alquilsulfonilo, fenoxisulfonilo, trifluorometilo, alcoxicarbonilamino, dialquilaminosulfamilo, monoalquilaminosulfamilo, sulfamilo, acilo por ejemplo acetilo, ciano, arilazo, arilo por ejemplo fenilo, arilo substituido por ejemplo 4- $\sqrt{2^{\circ}}$ -hidroxi-3-piridinio-4 $^{\circ}$ -metilpirid-6 $^{\circ}$ -ona-5 $^{\circ}$ -ilazo-3-alcocixarbonilfenilo.

Un anillo benzo puede estar fusionado sobre el anillo A en las posiciones 3,4; 4,5 ó 5,6 en relación al grupo azoico como 1 pero esto dependerá claramente de la posición de Y.

Una clase preferida de colorantes es la que tiene la fórmula

15



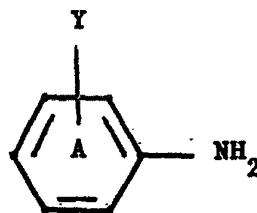
25

donde R es un grupo alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono de preferencia metilo, R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono, Y es un grupo alcexi e alquilo de más de 3 átomos de carbono de preferencia 4 a 16 átomos de carbono y K es un grupo ciclamonio de preferencia un grupo piridinio substituido opcionalmente por alquilo in-

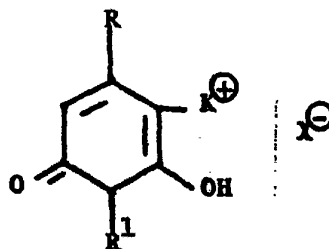
30

ferior, por ejemplo un grupo piridinio o un alfa-, beta- ó gamma-picolinio y el anillo A puede llevar un substituyente nitro. Son particularmente preferidos aquellos colorantes en los que tienen un grupo nitro en posición orto con respecto al grupo azoico en el anillo A.

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



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



donde A, Y, R, R¹, K⁺ y X⁻ son tal como se han definido antes.

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

5

Ejemplos de aminas aromáticas que pueden utilizarse como componente diazoico incluyen:

- p-n-propilanilina
- p-n-butil anilina
- 10 p-n-hexilanilina
- p-n-octil anilina
- p-n-dodecil anilina
- p-tert-butil anilina
- o-n-butil anilina
- 15 p-n-propoxianilina
- p-n-butoxianilina
- p-n-butoxi anilina
- p-(4-metilfenoxi)anilina
- p-(3-metilfenoxi)anilina
- p-(4-ter-butilfenoxi)anilina
- o-(4-metilfenoxi)anilina
- o-nitro-p-n-butilanilina
- o-nitro-p-dodecilanilina
- o-nitro-p-(4-ter-butilfenoxi)anilina
- 25 o-nitro-p-(4-metilfenoxi)anilina
- o-nitro-p-(2-metilfenoxi)anilina
- m-n-butilanilina
- o-n-amil anilina
- m-(4-metilfenoxi)anilina
- 30 m-noniloxianilina

- o-cloro-p-butilanilina
2-cloro-6-butilanilina
2-metoxi-4-dodeciloxianilina
4-cloro-2-butilanilina
5 2-metil-4-butilanilina
2-butil-4-metilanilina
2,6-dimetil-4-butilanilina
4-hexil-2-acetilaminoanilina
4-octil-2-benzoilaminoanilina
10 2-noniloxicarbonil-4-butilanilina
2-benzoil-4-butilanilina
2-butoxi-4-fenoxianilina
2-(N,N-dietilcarbamil)-4-butilanilina
3-dietilamino-4-dodecilanilina
15 2-metilsulfonil-4-dodecilanilina
o-nitro-p-hexilanilina
o-nitro-p-amilanilina
o-nitro-p-hexilanilina
o-nitro-p-nonilanilina
o-nitro-p-noniloxianilina
o-nitro-p-butoxianilina
o-nitro-p-dodeciloxianilina
2-fenoxisulfonil-4-butilanilina
2-trifluorometil-4-butilanilina
25 2-(N,N-dietilsulfamil)-4-hexilanilina
2-(N,N-dietilsulfamil)-4-dodecilanilina
4-butil-2-benzoilanilina
4-butil-2-propionilanilina
2-ciano-4-dodecilanilina
30 4-fenilazo-3-butilanilina

Son ejemplos de componentes de copulación de piridona que pueden ser usados, los siguientes:

- Cloruro de 2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 5 Cloruro de 1,2^o-4-trimetil-2-ceto-3-piridinio-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-(3^o-metoxi)-n-propil-2-ceto-3-(2^o-cloro)-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-n-butil-2-ceto-3-(4^o-etil)-piridinio-4-metil-6-
- 10 hidroxi-1,2-piridina,
- Cloruro de 1-(2^o-etil)-hexil-2-ceto-3-(3^o-ciano)-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-(2^o-hidroxi)-etil-2-ceto-3-(2^o-metoxi)-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 15 Cloruro de 1-(2^o-N^m-metilpiperazinil)-etil-2-ceto-3-(2^o-metil)-piridinio-4-etoxicarbonil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-(2^o-hidroxi-etilamino)-etil-2-ceto-3-(3^o-metil)-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-(2^o-etil)-hexil-2-ceto-3-quinolinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-piridina,
- Cloruro de 1-metil-2-ceto-3-isoquinolinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-fenil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 25 Cloruro de 1-(2^o-cloro)-fenil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-(3^o-metil)-fenil-2-ceto-3-(2^o-metil)-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-dimetilamino-2-ceto-3-beta-piridinio-4-metil-6-
- 30 hidroxi-1,2-dihidropiridina,

- Cloruro de 1-amino-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-pirrolidinil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 5 Cloruro de 1-(N-metil)-piperazinil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-morfolinil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-(4'-dimetilamino)-fenil-2-ceto-3(2"-metil)-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 10 Cloruro de 1-amino-2-ceto-3-piridinio-4-etoxicarbonil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-dimetilamino-2-ceto-3-piridinio-4-fenil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 15 Cloruro de 1-(3'-dibutilamino)-n-propil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1(2'-dietilamino)-etil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-(2'-hidroxietilamino)-etil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 20 Cloruro de 1- $\sqrt{2}$ '-(2"-hidroxi-etoxi)-etilamino-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 1-(2'-morfolinil)-etil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 25 Cloruro de 1-(2'-N-metilpiperazinil)-etil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 2-ceto-3-piridinio-4-etoxicarbonil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- Cloruro de 2-ceto-3-piridinio-4-N",N"-dimetilcarbamoil-6-hidroxi-1,2-dihidropiridina,
- 30

Cloruro de 2-ceto-3-piridinio-4-fenil-6-hidroxi-1,2-dihidro-
piridina,

Cloruro de 1-etil-2-ceto-3-piridinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-
dihidropiridina,

5 Cloruro de 1-metil-2-ceto-3-trimetilamonio-4-metil-6-hidroxi-
1,2-dihidropiridina,

Cloruro de 2-ceto-3-dimetilbencilamonio-4-metil-6-hidroxi-1,2-
dihidropiridina,

10 1-etil-2-ceto-3- $\overline{\text{cloruro de N-metil-piperidinio}}$ -4-metil-6-
hidroxi-1,2-dihidropiridina,

2-ceto-3- $\overline{\text{cloruro de N-metil-1'-pirrolidinio}}$ -4-metil-6-hidroxi-
1,2-dihidropiridina,

2-ceto-3- $\overline{\text{cloruro de N-metil-1'-morfolinio}}$ -4-metil-6-hidroxi-
1,2-dihidropiridina,

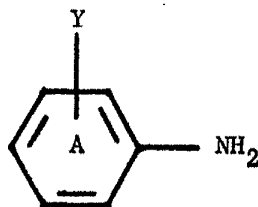
15 Cloruro de 2-ceto-3-dimetilsulfonio-4-etil-6-hidroxi-1,2-dihidro-
piridina,

Cloruro de 2-ceto-3-dimetilhidracinio-4-metil-6-hidroxi-1,2-
dihidropiridina,

Cloruro de 2-ceto-3-trimetilfosfonio-4-metil-5-hidroxi-1,2-
dihidropiridina.

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

25 Un método alternativo para producir los colorantes de
la invención es por diazoación de una amina de la fórmula



y copulación del compuesto diazoico con un éster acético de acilo por ejemplo acetoacetato de etilo, por métodos conocidos y luego hacer reaccionar el producto con una sal de una amida de ácido acético que contiene un grupo catiónico en presencia
5 de un catalizador y un solvente tal como metanol.

Los colorantes de la invención son valiosos para la coloración de materiales poliméricos sintéticos por aplicación desde un baño acuoso. Los colorantes tienen un régimen rápido de teñido y por lo tanto pueden usarse de manera ventajosa
10 en mezcla con colorantes comerciales conocidos.

Los presentes colorantes proporcionan valiosas tonalidades brillantes de alta fuerza tintórea.

En particular, los colorantes de la invención son valiosos para colorear materiales de poliacrilonitrilo y pueden aplicarse al mismo a partir de baños de teñido ácidos, neutros o
15 levemente alcalinos (por ejemplo pH desde 3 - 8) a temperaturas comprendidas entre por ejemplo 40°C y 120°C de preferencia entre 80°C y 120°C o por técnicas de impresión usando pastas de impresión espesantes. Se obtienen tintes de amarillo
20 brillante a anaranjado de excelentes propiedades y firmeza al lavado, transpiración, vapor y luz.

Los colorantes preferidos de la invención donde el grupo Y es un grupo alquilo o alcoxi que contiene de 4 a 16 átomos de carbono posee la ventaja adicional de que tienen un valor de
25 compatibilidad dentro de la gama de 2,5 a 3,5, por ejemplo aproximadamente 3 tal como se manifiesta por el método para la determinación de valores de compatibilidad descrito en el Journal of the Society of Dyers and Colourist, Volumen 87, No. 2, página 60 (1971). Los valores de compatibilidad determinados en una
30 escala de 1 a 5 y los expertos involucrados en el teñido de

poliacrilonitrilo muestran una fuerte preferencia por los colorantes que tienen un valor de compatibilidad o 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, por ejemplo régimen de teñido con la mayoría de colorantes comerciales conocidos usados en el teñido de poliacrilonitrilo.

Aunque todos los colorantes de la presente invención tienen buena firmeza a la luz, los colorantes que tienen un grupo nitro en posición orto con respecto al grupo azoico tienen una firmeza a la luz particularmente realzada.

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

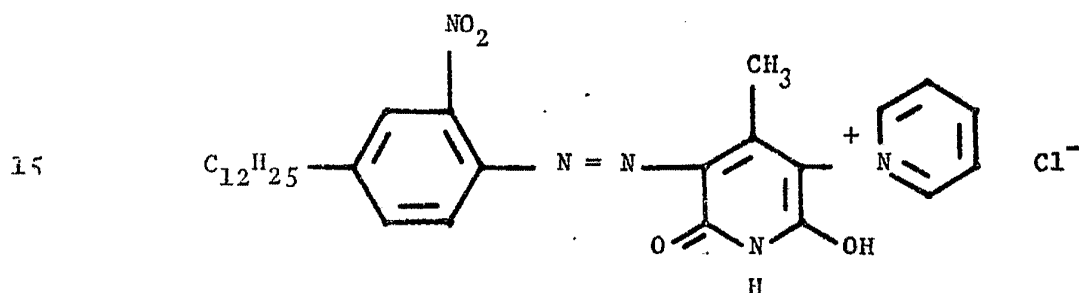
La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes se dan en peso excepto que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

5,22 partes de p-dodecilanilina se suspenden en una mezcla de 40 partes de agua y 6 partes de ácido clorhídrico cocentrado a 0-5°C. 10 partes de nitrato de sodio 2N se agrega luego mientras se mantiene la temperatura 0-5°C y se agita la mezcla durante 1 hora a 0-5°C. Se elimina el exceso de ácido nitroso por adición de unas pocas gotas de solución de ácido sulfámico al 20%. Esta suspensión diazoica que consiste en débiles placas anaranjadas, se agrega a una solución de 4,78 partes de cloruro de 2-ceto-3-piridinio-4-metil-

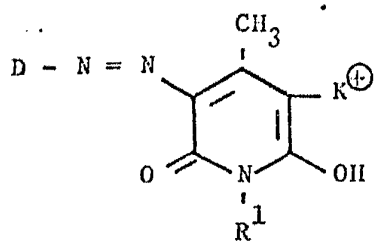
6-hidroxi-1,2-dihidropiridina en 400 partes de agua a 05°C.
Después de agitar a 0°C durante 1/4 de hora se agregan 10
partes de cloruro de sodio y después de agitar durante 1/4
de hora más a 0-5°C se separa por filtración el colorante
5 de amarillo brillante y se seca a 60°C. El polvo anaranjado
así obtenido tiñe copolímero de acrilonitrilo y poliacriloni-
trilo en tonalidades de amarillo mediano de buena firmeza a
la luz y tiene la estructura (I)

10



20

Los colorantes de amarillo mediano pueden obtenerse
por medios similares y se describen en la siguiente tabla.
La primera columna muestra el componente diazoico correspon-
diente a D, la segunda columna muestra el sustituyente R¹
25 y la tercera columna el sustituyente K⁺. El anión se mues-
tra en la columna final.



(II)

Ej. No.	Componente diazoico correspondiente a D	R ¹	K ⁺	A ⁻
2		H		Cl [⊖]
3	"	CH ₃		Cl [⊖]
4		H		½ SO ₄ [⊖]
5		"	"	Cl [⊖]
6		"	"	NO ₃ [⊖]
7		H		Cl [⊖]
8		"		Cl [⊖]
9		"		Cl [⊖]
10		CH ₃		Cl [⊖]
11	"	H	"	Cl [⊖]

El anión en cualquiera de los colorantes anteriores puede reemplazarse por un anión diferente por métodos conocidos, por ejemplo agregando un hidróxido de metal soluble en agua o carbonato a una solución acuosa del colorante, separando por filtración, la base de tñido precipitada y disolviendo la base en el ácido deseado, por ejemplo ácido acético para dar el anión deseado.

Colorantes adicionales de la fórmula general (II) pueden obtenerse por métodos similares al descrito en el ejemplo 1 y se muestran en la siguiente tabla. La primera columna describe el componente diazoico correspondiente a D, la segunda columna muestra el sustituyente R^1 , la tercera columna el sustituyente K^{\oplus} y la cuarta columna el anión X^{\ominus} . La tonalidad impartida al copolímero de acrilonitrilo y poliacrilonitrilo se muestra en la columna final. Pueden prepararse colorantes similares con diferentes valores para R, por ejemplo etilo, mediante métodos similares.

Ej. No.	Componente diazoico correspondiente a D	R^1	K^{\oplus}	X^{\ominus}	Tono sobre fibras acrílicas
12	4- <u>n</u> -dodecilanilina	CH ₃	piridinio	Cl [⊖]	amarillo-mediano
13	4- <u>n</u> -butilanilina	"	"	"	"
14	"	H	γ-picolinio	CH ₃ COO [⊖]	"
15	4- <u>n</u> -butil-2-nitroanilina	"	"	"	"
16	"	CH ₃	piridinio	Cl [⊖]	"

Ej. No.	Componente diazoico correspondiente a D	R ¹	K [⊕]	X [⊖]	Tono sobre fibras acrílicas
17	4-n-butil-2-nitro-anilina	H	4-dimetil-aminopiridinio	Cl [⊖]	amarillo medio
18	4-tert-butil-2-nitro-anilina	nC ₄ H ₉	"	"	"
19	"	"	piridinio	"	"
20	"	"	γ-picolinio	"	"
21	"	-CH ₂ -CH(nC ₄ H ₉)-CH ₂ CH ₃	"	"	"
22	4-n-dodecilanilina	H	"	1/2 SO ₄ [⊖]	"
23	"	CH ₃	α-picolinio	Cl [⊖]	"
24	4-n-butil-2-nitro-anilina	"	"	"	"
25	"	H	piridinio	"	"
26	"	nC ₄ H ₉	"	"	"
27	"	-CH ₂ -CH(nC ₄ H ₉)-CH ₂ CH ₃	"	"	"
28	4-n-dodecil-2-nitro-anilina	H	"	"	"
29	4-n-dodecil-2-nitro-anilina	CH ₃	γ-picolinio	CH ₃ COO [⊖]	"
30	"	NH ₂	"	"	"
31	4-n-pentil-2-nitro-anilina	CH ₃	"	"	"

Ej. No.	Componente diazoico correspondiente a D	R ¹	K ⁺	X ⁻	Tono sobre fibras acrílicas
32	4-n-butyl-2-metoxi-6-nitroanilina	H	piridinio	CH ₃ COO ⁻	amarillo-rojizo
33	"	CH ₃	"	Cl ⁻	"
34	4-(4'-t-butilfenoxi-2-nitroanilina	"	"	"	"
35	"	H	"	"	"
36	"	CH ₃	γ-picolinio	"	"
37	4-4'-metilfenoxi)-2-nitroanilina	H	"	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	"
38	"	CH ₃	piridinio	Cl ⁻	"
39	4-n-amil-2-nitroanilina	H	γ-picolinio	"	amarillo-mediano
40	"	CH ₃	"	"	"
41	2-n-butyl-4-cloroanilina	H	piridinio	"	"
42	4-n-butyl-2,6-dimetilanilina	"	"	CH ₃ COO ⁻	"
43	4-(2'-metilfenoxi)-2-nitroanilina	"	"	Cl ⁻	amarillo-rojizo
44	"	CH ₃	"	"	"
45	2-cloro-4-isoamil-6-nitroanilina	H	"	"	"
46	"	CH ₃	γ-picolinio	"	"
47	"	H	"	"	"

Ej. No.	Componente diazoico correspondiente a D	R ¹	K ⁺	X ⁻	Tono sobre Fibras acrílicas
48	4-n-butyl-2-nitroanilina	NH ₂	"	CH ₃ COO ⁻	amarillo-mediano
49	"	n-C ₄ H ₉	"	"	"
50	"	-CH ₂ -CH ₂ -C ₄ H ₉	"	"	"
51	"	CH ₂ CH ₃	α-picolinio	½ SO ₄ ²⁻	"
52	4-n-hexil-2-nitroanilina	"	"	"	"
53	"	"	4-dimetil-amino piridina	Cl ⁻	"
54	4(3'-metilfenoxi)-2-nitroanilina	H	piridinio	"	amarillo-rojizo
55	4(3'-metilfenoxi)-2-nitroanilina	CH ₃	piridinio	Cl ⁻	amarillo-rojizo
56	2-n-butylanilina	"	"	"	amarillo-verdoso
57	4(2',4'-dimetilfenoxi)-2-nitroanilina	"	"	"	amarillo-rojizo
58	"	H	"	"	"
59	"	CH ₃	γ-picolinio	"	"
60	4-n-heptil-2-nitroanilina	H	piridinio	"	amarillo-mediano
61	2-(4'-metilfenoxi)-anilina	"	"	"	amarillo-verdoso
62	"	CH ₃	"	"	"

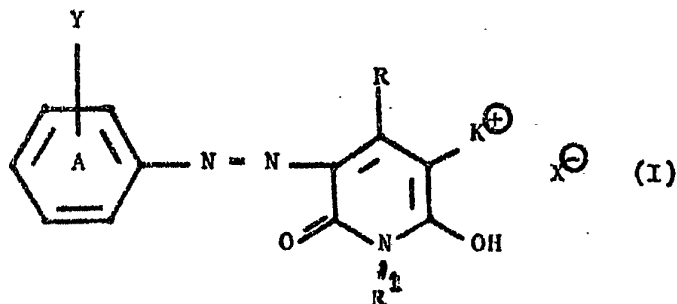
Ej. No.	Componente diazoico correspondiente a D	R ¹	K [⊕]	X [⊖]	Tono sobre fibras acrílicas
63	2(4'-metilfenoxi)-4-nitroanilina	"	"	CH ₃ COO [⊖]	amarillo-mediano
64	"	H	γ-picolinio	Cl [⊖]	"
65	4-n-nonil-2-nitroanilina	"	piridinio	"	"
66	"	CH ₃	"	"	"
67	"	"	γ-picolinio	"	"
68	4(3,5,5-trimetil-n-hexil)-2-nitroanilina	"	piridinio	NO ₃ [⊖]	"
69	"	H	"	Cl [⊖]	"
70	4-n-dodecil-2-acetilaminoanilina	"	"	"	amarillo-rojizo
71	4-n-butoxianilina	"	"	"	amarillo-mediano
	"	CH ₃	"	"	"
	"	H	γ-picolinio	CH ₃ COO [⊖]	"
74	2-cloro-4(4'-metilfenoxi)anilina	"	"	"	"
75	"	CH ₃	"	Cl [⊖]	"
76	"	"	"	"	"
77	2-metil-4-n-butylanilina	H	piridinio	"	"
78	"	CH ₃	"	NO ₃ [⊖]	"

Ej. No.	Componente diazoico correspondiente a D	R ¹	K [⊕]	X [⊖]	Tono sobre fibras acrílicas
79	4- <i>n</i> -butoxi-2-nitroanilina	H	piridinio	Cl ⁻	amarillo-rojizo
80	"	CH ₃	"	"	"
81	2- <i>n</i> -butil-4-metil-6-nitroanilina	H	"	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	amarillo-mediano
82	"	CH ₃	γ -picolinio	Cl ⁻	"
83	4-(4'-etilfenoxi)-2-nitroanilina	"	"	"	amarillo-rojizo
84	"	H	"	CH ₃ COO ⁻	"
85	4- <i>n</i> -octil-2-nitroanilina	"	piridinio	Cl ⁻	amarillo-mediano
86	4-(3,5,5-trimetil- <i>n</i> -hexiloxi)-2-nitroanilina	"	"	"	anaranjado
87	"	CH ₃	"	"	"
88	"	"	γ -picolinio	"	"
89	4- <i>n</i> -butil-2-metil-6-nitroanilina	H	piridinio	"	amarillo-mediano
90	"	CH ₃	"	"	"
91	"	HC_4H_9	"	"	"
92	"	NH ₂	γ -picolinio	Br ⁻	"
93	4(4'- <i>n</i> -propiloxi)-2-nitroanilina	CH ₃	"	Cl ⁻	amarillo-rojizo
94	"	H	γ -picolinio	"	"
95	4-(2-etil- <i>n</i> -hexil)-2-nitroanilina	"	piridinio	"	amarillo-mediano
96	4-(2',5'-dimetil-fenoxi)-2-nitroanilina	"	"	"	amarillo-rojizo
97	"	CH ₃	γ -picolinio	"	"

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

REIVINDICACIONES

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



5 donde R es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, nitro, hidroxilo o amino o un radical orgánico, R¹ es un átomo de hidrógeno, un radical heterocíclico o hidrocarburo opcionalmente sustituido o un grupo amino que puede estar sustituido, Y es un grupo alcoxi o alquilo que contiene
10 más de dos átomos de carbono o un grupo ariloxi sustituido por alquilo, K⁺ es un grupo catiónico, X⁻ es un anión y el anillo A puede llevar sustituyentes adicionales o tener un anillo benzo fusionado sobre el mismo, caracterizado porque comprende
15 diazotar una amina aromática de fórmula:

