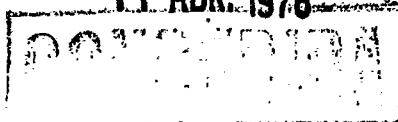




ESPAÑA

11 ABR. 1978



PATENTE DE INVENCION

19 ES

11

NUMERO

21

457.327

10 A1

22

FECHA DE PRESENTACION

29-3-77

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
2957/76	30-3-76	SUIZA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE NUEVOS COMPUESTOS MONOAZOLICOS BASICOS.

71 SOLICITANTE (S)

SANDOZ AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

CH-4002 Basle, Suiza.

72 INVENTOR (ES)

MANFRED GREVE, de nacionalidad alemana.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

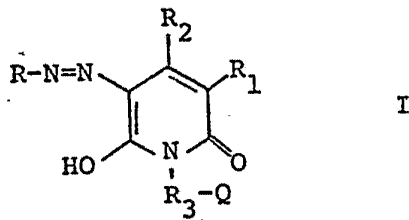
Caso 150-3873

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS

ORGANICOS

La presente invención se refiere a compuestos mono-  
azoicos básicos exentos de grupos sulfo.

5 La invención se refiere, en particular, a compuestos  
de fórmula I,



en la que  $R_1$  significa hidrógeno, ciano,  $-COR_4$  o  $-CONR_5R_6$ ,

en donde  $R_4$  significa alquilo  $C_1-C_4$  o fenilo,

$R_5$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-$

10  $C_4$  o fenilo, de preferencia  
hidrógeno, y

$R_6$  significa hidrógeno o alquilo-

$C_1-C_4$ , preferentemente hidrógeno,

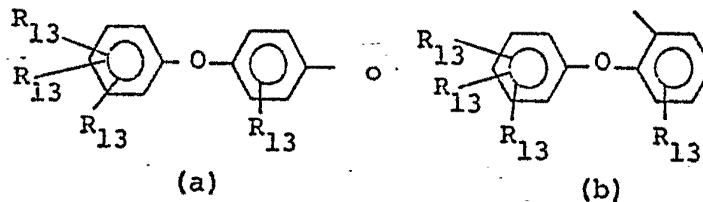
$R_2$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , fenilo,

15 bencilo o feniletilo,

$R_3$  significa un puente alquileno o alquenileno

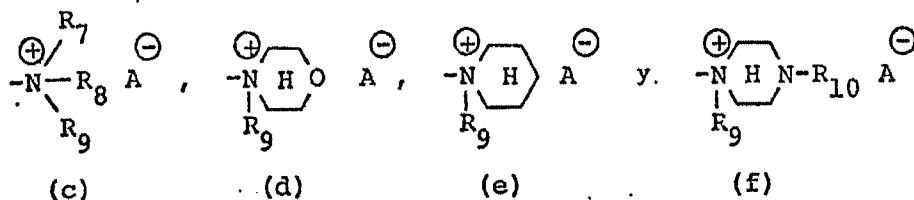
$C_2-C_8$ , de cadena recta o ramificada, en caso  
dado interrumpidos por un átomo de oxígeno,

R significa un radical (a) o (b)



en las que los símbolos  $R_{13}$  significan, independientemente los unos de los otros, hidrógeno o halógeno (preferentemente cloro o bromo),

y o bien Q tiene una primera significación seleccionada entre los radicales de las fórmulas



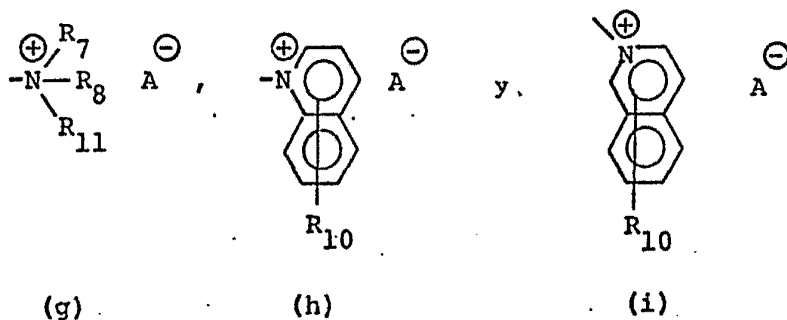
en las que  $R_7$  y  $R_8$  significan, independientemente la una de la otra, radicales alquilo  $C_1-C_8$ ,

$R_9$  significa alquilo  $C_1-C_4$ , sin substituir o estando mono-substituido por halógeno (preferentemente cloro o bromo), por alcoxi  $C_1-C_4$ , por alcoxi  $C_1-C_4$ -carbonilo o por fenilcarbonilo,

$R_{10}$  significa hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$ , y

$A^\ominus$  significa un anión,

o bien Q tiene una segunda significación seleccionada entre los radicales de las fórmulas



en las que  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_{10}$  y  $A^\ominus$  son tales como definidas más arriba,

$R_{11}$  significa bencilo, sin substituir o estando substituido en el ciclo fenílico por un máximo de tres substituyentes seleccionados entre halógeno (preferentemente cloro o bromo) y alquilo  $C_1-C_4$  (preferentemente metilo o etilo),

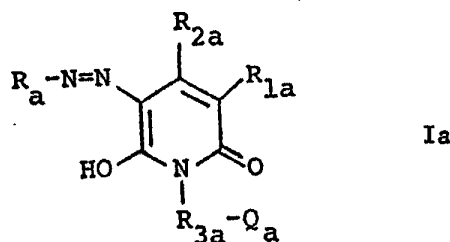
con el requisito de que cuando  $Q$  tiene la primera significación indicada más arriba, el radical (a) o (b) representado por  $R$ , lleve 3 y únicamente 3 átomos de halógeno.

Los compuestos deben estar, desde luego, exentos de grupos  $\begin{array}{c} | \\ -N-C-O- \\ | \end{array}$  y  $\begin{array}{c} | \\ -N-C-N- \\ | \end{array}$ .

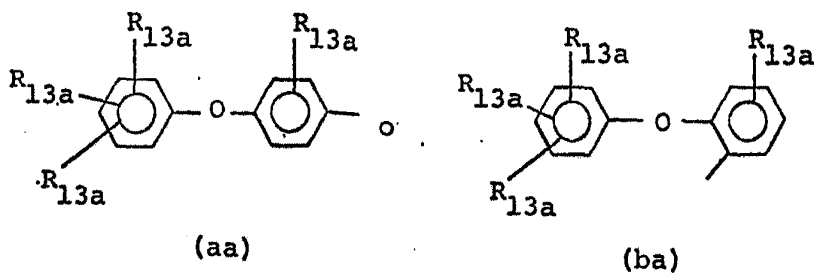
En los compuestos de fórmula I,  $R_1$  significa de preferencia un grupo ciano o  $-CONH_2$ , en particular un grupo ciano.  $R_2$  significa de preferencia un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo- $C_1-C_4$  (preferentemente metilo), o un grupo fenilo o bencilo, en particular un grupo metilo.  $R_3$  significa de preferencia  $R_{3a}$ , en particular  $R_{3b}$ , de mayor preferencia 1,2-etileno o 1,3-propileno.  $R_7$  significa de preferencia un grupo alquilo  $C_1-C_6$ , en particular  $R_{7a}$ , en especial  $R_{7b}$ , de mayor preferencia un grupo metilo.  $R_8$  significa de preferencia un grupo alquilo  $C_1-C_6$ , en particular  $R_{8a}$ , en especial  $R_{8b}$ , de mayor preferencia un grupo metilo.  $R_9$  significa de preferencia  $R_{9a}$ , en particular  $R_{9b}$ , de mayor preferencia  $R_{9c}$ .  $R_{10}$  significa de preferencia  $R_{10a}$ , en particular hidrógeno.  $R_{11}$  significa de preferencia  $R_{11a}$ , en particular  $R_{11b}$ , de mayor preferencia un grupo bencilo sin substituir.  $R_{13}$  significa de preferencia  $R_{13a}$ , en particular hidrógeno o cloro. El símbolo  $R$  significa de preferencia  $R_a$ , en particular  $R_b$ , de mayor preferencia  $R_c$ . El símbolo  $Q$  significa de preferencia  $Q_a$ , en particular  $Q_b$ , de mayor preferencia  $Q_c$ . Las significaciones de los símbolos  $R_{3a}$ ,  $R_{3b}$ ,  $R_{7a}$ ,  $R_{7b}$ ,  $R_{8a}$ ,  $R_{8b}$ ,  $R_{9a}$ ,  $R_{9b}$ ,  $R_{9c}$ ,  $R_{11a}$ ,  $R_{11b}$ ,  $R_{13a}$ ,  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_c$ ,  $Q_a$ ,  $Q_b$  y  $Q_c$  se definen más adelante.

En los compuestos preparados de acuerdo con la invención, la naturaleza exacta del anión  $A^{\ominus}$  no es crítica. Sin embargo, se prefieren ante todo los aniones no cromofóricos y los aniones convencionalmente adoptados en la producción de colorantes básicos. Como ejemplos de aniones  $A^{\ominus}$  pueden citarse los halogenuros, por ejemplo los aniones cloruro y bromuro, los aniones sulfato, bisulfato, metilsulfato, aminosulfato, perchlorato, benzenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato, lactato, succinato, tartrato, malato, metanosulfonato y benzoato, así como los aniones complejos tales como los de las sales dobles de cloruro de cinc, y también los aniones de los siguientes ácidos: ácido bórico, ácido boroglicólico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido adípico, o los productos de adición del ácido orto-bórico con poliglicoles, en particular con los cis-polioles.

Los compuestos preferidos de fórmula I son los que corresponden a la fórmula Ia,



en la que  $R_a$  significa un radical (aa) o (ba)



en las que las  $R_{13a}$ , que son idénticas o diferentes las unas de las otras, significan hidró-

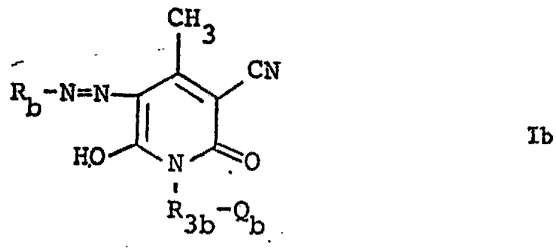


o bien  $Q_a$  tiene una segunda significación seleccionada de los radicales de las fórmulas (g), (h) e (i) indicadas más arriba, pero en las que

- 5  $R_7$  significa  $R_{7a}$ , según definido más arriba,
- $R_8$  significa  $R_{8a}$ , según definido más arriba,
- $R_{10}$  significa  $R_{10a}$ , según definido más arriba, y
- 10  $R_{11}$  significa  $R_{11a}$ , es decir, bencilo cuyo núcleo fenílico es sin substituir o bien está substituido por un máximo de tres substituyentes seleccionados entre átomos de cloro o bromo y grupos alquilo  $C_1-C_4$  (preferentemente metilo o etilo),

con el requisito de que cuando  $Q_a$  tiene la primera significación anteriormente definida, el radical (aa) o (ba) deba llevar 3 substituyentes seleccionados entre cloro y bromo.

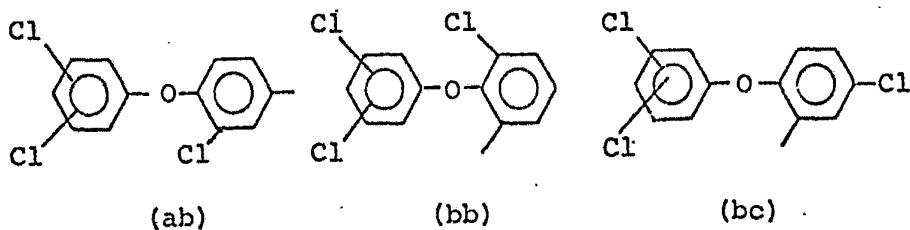
Compuestos de fórmula I particularmente preferidos son los compuestos de fórmula Ib,



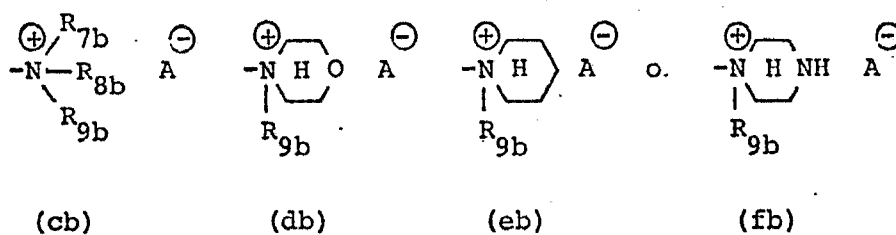
en la que  $R_{3b}$  significa  $-(CH_2)_{n'}$ ,  $-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ ,  $-\overset{*}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-$   
 o  $-\overset{*}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$

20 en donde  $n'$  significa 2, 3 ó 4, y

o bien  $R_b$  significa un radical de fórmula (ab), (bb) o (bc),



y en este caso  $Q_b$  significa un radical de fórmula (cb), (db), (eb) o (fb)

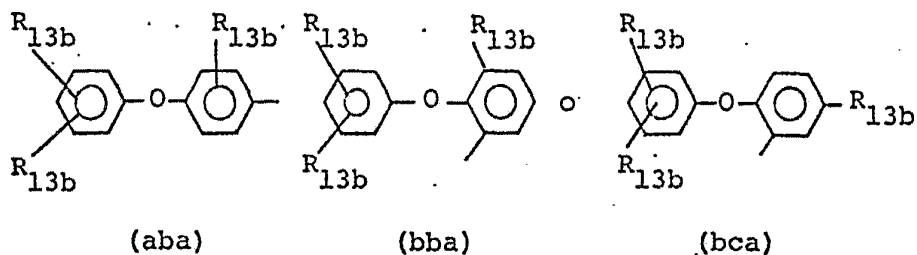


en donde  $R_{7b}$  y  $R_{8b}$  significan, independientemente la una de la otra, alquilo  $C_1-C_4$ , preferentemente metilo o etilo,

5

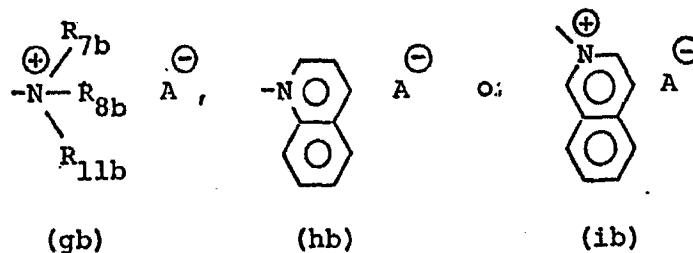
y  $R_{9b}$  significa un radical alquilo  $C_1-C_4$  de cadena recta,

o bien  $R_b$  significa un radical (aba), (bba) o (bca)



en donde cada  $R_{13b}$  significa, independientemente la una de las otras, hidrógeno o cloro,

y en este caso  $Q_b$  significa un radical en fórmula (gb), (hb) o (ib)

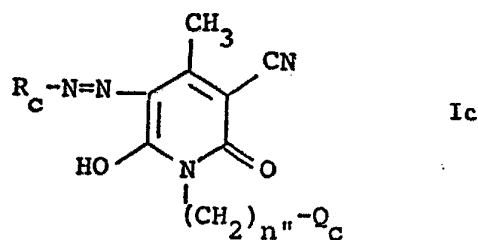


en donde  $R_{7b}$  y  $R_{8b}$  son tales como definidas más arriba, y

$R_{11b}$  significa bencilo, sin substituir o estando monosubstituido por metilo, etilo, cloro o bromo.

5

Compuestos de fórmula I particularmente preferidos son los compuestos de fórmula Ic,



en la que  $n''$  significa 2 ó 3, y

o bien  $R_c$  significa un radical (ab), (bb) o (bc), según definidos anteriormente, con el requisito de que por lo menos una posición orto del grupo fenoxi terminal sea sin substituir, y,

10

en este caso  $Q_c$  significa  $\text{NR}_{7c}\text{R}_{8c}\text{R}_{9c} \text{A}^\ominus$ , en donde  $R_{7c}$ ,  $R_{8c}$  y  $R_{9c}$  significan, independientemente las unas de las otras, metilo o etilo,

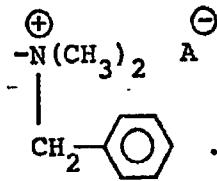
15

o bien  $R_c$  significa un radical (aba), (bba) o (bca), según definidos anteriormente, con el requisito de que

- i) cada radical deba llevar por lo menos un átomo de cloro, y
- ii) por lo menos una de las posiciones orto del grupo fenoxi terminal deba ser sin substituir, y

5

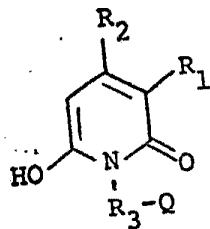
en este caso  $Q_c$  significa un radical



La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, caracterizado por el hecho de que

10

- a) se copula el producto de diazotación de una amina de fórmula RNH<sub>2</sub> con un compuesto de fórmula II,



II

o

15

- b) se obtiene un compuesto de fórmula I, en la que Q significa un radical de fórmula (c), (d), (e), (f) o (g), según definidas más arriba, mediante cuaternización de un correspondiente compuesto sin cuaternizar utilizando, según apropiado, un agente de cuaternización que se selecciona entre  $R_7A$ ,  $R_9A$  y  $R_{11}A$ , en los que A significa un radical capaz de liberar un anión  $A^-$  durante la reacción de cuaternización, o bien un radical capaz de liberar un anión reemplazable por un anión  $A^-$ .

20

Los procedimientos arriba indicados pueden llevarse a cabo de manera habitual; las materias de partida o son conocidas o pueden prepararse según métodos convencionales a partir de materias iniciales correspondientes, disponibles. Los productos de partida sin cuaternizar, utilizados en el procedimiento b), pueden obtenerse en analogía al procedimiento descrito en el apartado a).

Como puede apreciarse, los aniones  $A^{\ominus}$  pueden reemplazarse por otros aniones, por ejemplo con ayuda de un intercambiador de iones.

Los compuestos de fórmula I así obtenidos pueden luego aislarse y purificarse según métodos habituales.

Los compuestos de fórmula I son colorantes básicos apropiados que pueden utilizarse para la tintura o la estampación de substratos teñibles con colorantes básicos, por ejemplo de fibras o hilos parcial o completamente constituidos de polímeros o de copolímeros del acrilonitrilo o del dicianoetileno asimétrico, o de poliamidas o de poliésteres sintéticos modificados por grupos ácidos, o de textiles fabricados con estas fibras o estos hilos. La tintura de tales substratos puede efectuarse según métodos conocidos, ventajosamente en un medio acuoso, neutro o ácido, a una temperatura comprendida entre  $60^{\circ}$  y la temperatura de ebullición, o bien bajo presión a una temperatura superior a  $100^{\circ}\text{C}$ . La tintura puede realizarse asimismo en baños orgánicos, por ejemplo según descrito en la Solicitud de Patente alemana (D.O.S.) n<sup>o</sup> 2,437,549.

Los compuestos poseen una buena afinidad tintórea para con los substratos arriba indicados y pueden combinarse perfectamente con otros colorantes básicos que tengan un débil factor de combinabilidad. Los compuestos tienen un buen poder de subida sobre el poliacrilonitrilo y las poliamidas y poliésteres modificados por grupos ácidos; poseen, además, una buena estabilidad al pH.

Las tinturas obtenidas de este modo sobre los substratos arriba citados, se caracterizan por muy buenas solideces a la luz, al lavado, al sudor y al planchado.

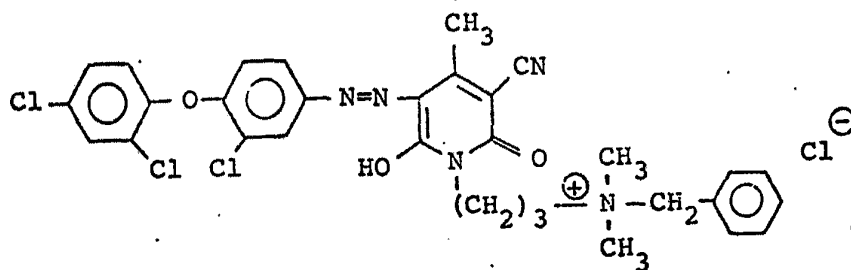
5 Los nuevos compuestos de fórmula I convienen asimismo para la tintura en la masa de materias plásticas o para la tintura de cuero y la coloración de papel.

10 Antes de su utilización, los compuestos de fórmula I pueden transformarse, si se desea, en preparaciones tintóreas estables, líquidas o sólidas, por ejemplo mediante molturación o granulación, o bien por disolución en disolventes apropiados, en caso dado con adición de agentes auxiliares, tales como estabilizantes o solubi-  
15 lizantes, por ejemplo la urea. Tales preparaciones tintóreas pueden obtenerse, por ejemplo, de la manera descrita en las Patentes francesas n<sup>as</sup> 1,572,030 y 1,581,900 y en las Solicitudes de Patentes alemanas n<sup>as</sup> 2,001,748 y 2,001,816.

Los Ejemplos siguientes ilustran la presente invención más detalladamente. Las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1A: [procedimiento a)]

Se añaden, a 90°, 32,5 partes de clorhidrato de éter 2',-  
4',2-tricloro-4-amino-1,1'-difenílico a 190 partes de ácido acético  
glacial. Seguidamente se agregan, a temperatura ambiente, 100 partes  
5 de agua y 20 partes de ácido clorhídrico concentrado y luego se añaden,  
con enfriamiento a 0-5°, 7 partes de nitrito de sodio disuelto  
en 20 partes de agua. Se filtra y se destruye el exceso de nitrito  
de sodio mediante adición de ácido aminosulfónico. La solución resul-  
tante se añade, por gotas, a una solución de 37 partes de cloruro de  
10 3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1-(3'-dimetil-bencilamonio)-propil-pirido-  
na-(2) en 120 partes de agua. Después de la copulación, se diluye la  
mezcla de la reacción con 850 partes de agua y 20 partes de ácido  
clorhídrico, se le añaden 90 partes de cloruro de sodio y se la agi-  
ta por espacio de tres horas. El colorante precipitado que correspon-  
15 de a la fórmula



se filtra, se lava con agua, se seca y se moltura. El colorante obtenido tiñe fibras de poliacrilonitrilo en matiz amarillo; las tinturas conseguidas poseen buenas solideces a la luz y al mojado.

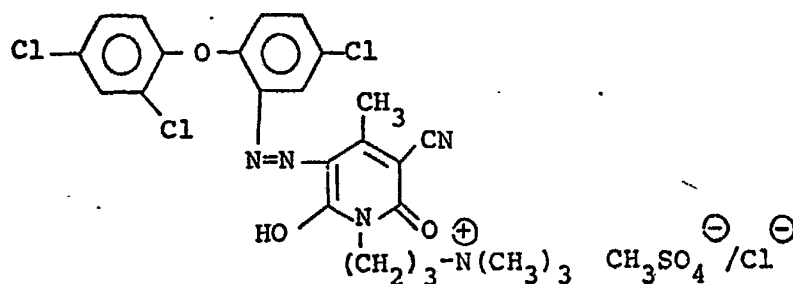
20 El componente de copulación utilizado en el procedimiento arriba descrito puede prepararse mediante cuaternización de 3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1-(3'-dimetilamino)-propil piridona-(2) con cloruro de bencilo en agua o en un disolvente orgánico, tal como acetona, cloroformo o dimetilformamida.

**EJEMPLO 1B:** [procedimiento b)]

El colorante producido según el Ejemplo 1A anterior, puede prepararse alternativamente mediante diazotización de clorhidrato de éter 2',4',2-tricloro-4-amino-1,1'-difenílico en medio acuoso, copulaci3n sobre 3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1-(3'-dimetilamino)-propilpiridona-(2) y cuaternizaci3n del compuesto resultante con cloruro de bencilo en agua o en un disolvente orgánico apropiado, tal como acetona, cloroformo o dimetilformamida, en presencia de un agente aceptor de ácidos, tal como óxido de magnesio o carbonato de sodio.

10 **EJEMPLO 2A:** [procedimiento a)]

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1A antes citado, empleando 32,5 partes de clorhidrato de éter 2',4',4-tricloro-2-amino-1,1'-difenílico y una soluci3n de 37 partes de 3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1-(3'-trimetilamonio)-propilpiridona-(2)-metil-sulfato disuelto en 350 partes de agua; se obtiene el colorante de fórmula



que tiñe fibras de poliacrilonitrilo en matiz amarillo; las tinturas conseguidas poseen buenas propiedades de solidez a la luz y al mojado.

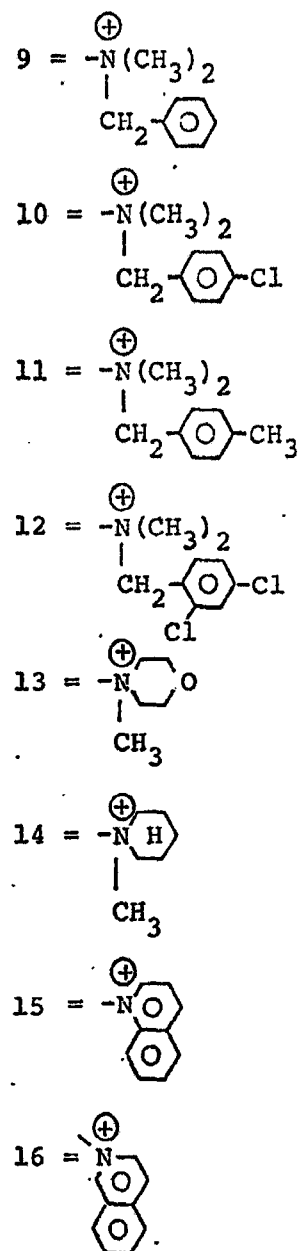
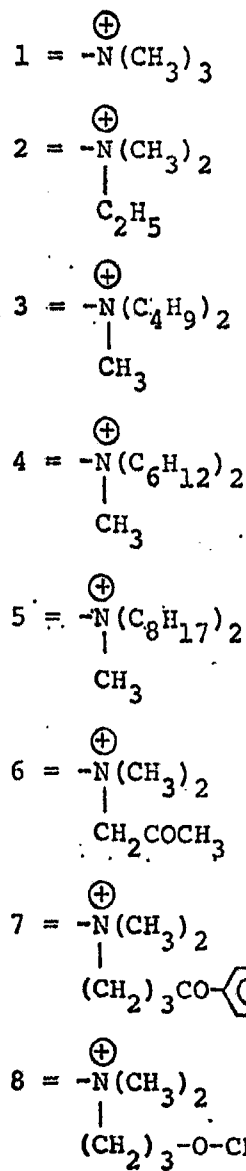
**EJEMPLO 2B:** [procedimiento b)]

El colorante preparado según el Ejemplo 2A arriba descrito puede prepararse alternativamente mediante diazotización de éter 2',-4',4-tricloro-2-amino-1,1'-difenílico, copulaci3n con 3-ciano-4-metil-6-hidroxi-1-(3'-dimetilamino)-propilpiridona-(2) y seguidamente cuaternizaci3n con dimetilsulfato en agua o en un disolvente orgánico,

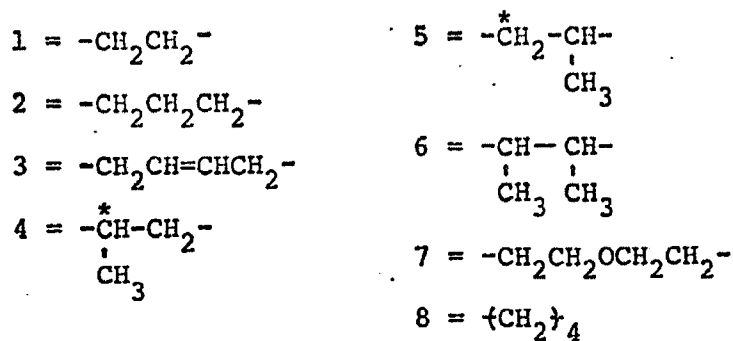
20

tal como acetona, cloroformo o dimetilformamida en presencia de un agente aceptor de ácidos, tal como óxido de magnesio o carbonato de sodio.

5 Los compuestos indicados en las siguientes Tablas pueden prepararse según los procedimientos descritos anteriormente en los Ejemplos 1 o 2; la llave para las significaciones de Q en las Tablas siguientes es tal como sigue:



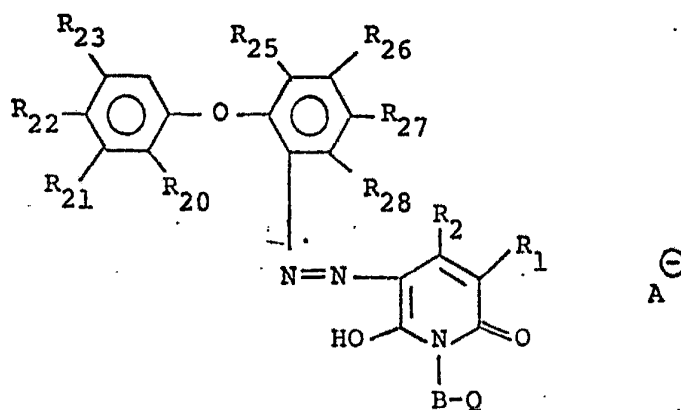
la llave para las significaciones de B es la siguiente:



Los átomos de carbono que llevan un asterisco estan enlazados con la piridona.

En la Tabla 1 más adelante se indican compuestos que corresponden a la fórmula

5



A<sup>⊖</sup> significa cualquiera de los aniones específicamente mencionados anteriormente; las significaciones de los demás símbolos están indicadas en la Tabla.

Con todos los colorantes señalados en las Tablas 1 y 2, se consiguen tinturas amarillas.

10

T A B L A 1



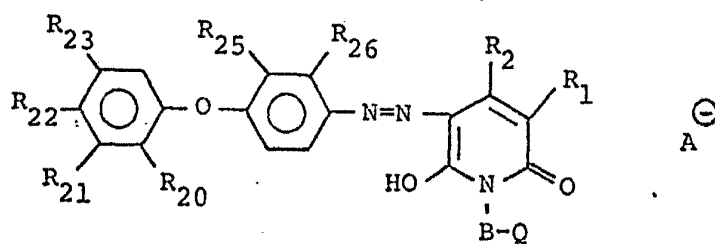
R <sub>20</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>25</sub>	R <sub>26</sub>	R <sub>27</sub>	R <sub>28</sub>	B	Q	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	H	2	1-8,13,14	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	H	1,3-8	1	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	H	2	1	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	H	2	1	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	H	2	1	CN	
Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	H	2	1	CN	-CH <sub>2</sub> - 
Cl	H	Cl	H	Cl	H	H	H	2	1-8	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	H	H	H	Cl	2	1	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	H	Cl	H	H	2	1	CN	CH <sub>3</sub>
H	Cl	Cl	H	H	H	Cl	H	2	1	CN	CH <sub>3</sub>
H	Cl	H	Cl	Cl	H	H	H	2	1	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	Cl	H	H	H	Cl	H	2	9-12,15,16	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	Cl	H	H	H	Cl	H	1	9-12	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	H	H	H	H	Cl	H	2	9-12	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	H	H	H	H	H	H	2	9,10	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	Cl	H	H	Cl	H	2	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	Br	H	H	H	Cl	H	2	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	H	H	H	H	H	Cl	4	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	H	H	Cl	H	H	H	2	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	Cl	H	H	H	Cl	H	3	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	Cl	H	H	H	H	Cl	H	1	11	CN	CH <sub>3</sub>

TABLA 1 (continuación)

R <sub>20</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>25</sub>	R <sub>26</sub>	R <sub>27</sub>	R <sub>28</sub>	B	Q	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	H	5	2	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	H	1,2	9	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	H	H	Cl	H	7	6	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	H	H	Cl	H	H	H	2	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	H	H	Cl	H	H	H	2	10	CN	CH <sub>3</sub>
H	Cl	H	H	H	Cl	H	H	1	11	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Los compuestos indicados en la siguiente Tabla 2 corresponden a la fórmula



T A B L A 2

R <sub>20</sub>	R <sub>21</sub>	R <sub>22</sub>	R <sub>23</sub>	R <sub>25</sub>	R <sub>26</sub>	B	Q	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Cl	H	Cl	H	Cl	H	2	1-8,13,14	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	Cl	H	1	1-8,13,14	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	Cl	H	2	2	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	Cl	H	2	1	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Cl	H	Cl	H	H	C	2	1	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	Cl	H	3-8	1	CN	CH <sub>3</sub>
H	Cl	Cl	H	Cl	H	2	1	CN	CH <sub>3</sub>
H	Cl	H	Cl	Cl	H	2	1	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	Cl	Cl	H	2	1	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	Cl	H	2	10-12	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	Cl	H	1	9	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	H	H	Cl	H	2	9-12,15,16	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	Cl	H	Cl	H	1	9,15,16	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	Cl	H	Cl	H	2	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	Cl	H	H	Cl	H	2	9	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	H	H	Cl	H	2	12	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	Cl	H	H	H	2	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	Br	H	H	H	2	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	H	H	Cl	H	2	9	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	H	H	Cl	H	1	7	CN	CH <sub>3</sub>
H	H	H	H	Cl	H	6	10	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	Cl	H	3	2	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	Cl	H	Cl	H	6	6	CN	CH <sub>3</sub>
Cl	H	H	Cl	Cl	H	2	11	CN	CH <sub>3</sub>

EJEMPLO DE APLICACION A

5 En un molino de polvo se molturan durante 4 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1A y 80 partes de dextrina. (La misma mezcla de colorante puede obtenerse preparando una pasta con 100 partes de agua y secándola por atomizador). 1 parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al 40% y la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se la hierve durante poco tiempo. Seguidamente se la diluye con 7.000 partes de agua desmineralizada, se le añaden 2 partes de ácido acético glacial y luego se la introduce en un baño de tintura a 60° junto con 100 partes de un género de poliacrilonitrilo. El género puede tratarse previamente, si se deseara, durante 10 a 15 minutos a 60° en un baño que consta de 8.000 partes de agua y de 2 partes de ácido acético glacial.

15 Se lleva el baño a 98° - 100° por espacio de 30 minutos y se lo mantiene a ebullición durante 1 hora y media. El género teñido se recoge y se aclara. Se obtiene una tintura amarilla con buenas solideces a la luz y al mojado.

20 De acuerdo con un procedimiento alternativo, se disuelven 10 partes del colorante del Ejemplo 1A en 60 partes de ácido acético glacial y 30 partes de agua. Se obtiene una solución de colorante concentrada, estable, con un contenido en colorante de un 10% aproximadamente, que puede utilizarse para la tintura sobre poliacrilonitrilo de manera similar a la descrita anteriormente.

25 EJEMPLO DE APLICACION B

30 En un molino de bolas se mezclan durante 48 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1A junto con 80 partes de dextrina; una parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al 40%, la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se hierve durante poco

tiempo. La tintura se realiza del modo siguiente, utilizando esta solución madre:

- 5 a) La solución madre se diluye con 7.000 partes de agua des-  
mineralizada, se añaden sucesivamente 21 partes de sulfato de  
sodio calcinado, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de  
ácido fórmico y 15 partes de un vehículo a base de productos  
10 obtenidos por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles,  
y se introduce en un baño de tintura a 60° junto con 100 par-  
tes de un género de poliéster modificado por grupos ácidos. El  
material puede tratarse previamente, si se desea, durante 10 a  
15 minutos a 60° en un baño que consta de 8.000 partes de agua  
y de 2 partes de ácido acético glacial. Se calienta el baño a  
98° - 100° por espacio de 30 minutos, se lo mantiene a ebulli-  
ción durante 1 hora, luego se recoge el género y se lo aclara.  
15 Se obtiene una tintura uniforme en matiz amarillo con buenas  
propiedades de solidez al mojado.
- b) Se diluye la solución madre con 3.000 partes de agua des-  
mineralizada, se añaden sucesivamente 18 partes de sulfato de  
sodio calcinado, 6 partes de sulfato de amonio y 6 partes de  
20 ácido fórmico, y se introduce en un baño de tintura a 60° jun-  
to con 100 partes de un género de poliéster modificado por  
grupos ácidos. El baño en bombo de tintura cerrado se calienta  
a 110° por espacio de 45 minutos y se lo mantiene a este tempe-  
ratura durante 1 hora con movimiento, luego se enfría a 60°  
25 durante 25 minutos, después de lo cual se recoge el género te-  
ñido y se lo aclara. Se obtiene una tintura uniforme en matiz  
amarillo con buenas propiedades de solidez al mojado.
- c) El procedimiento es el mismo que el del apartado b), sólo  
que se calienta el bombo de tintura cerrado a 120° durante 1 hora.

30 EJEMPLO DE APLICACION C

En un molino de bolas se mezclan durante 48 horas

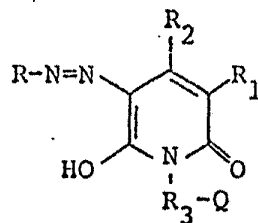
20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1A con 80 partes de dextrina. 1 parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al 40%, la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se hierve durante corto tiempo. La tintura se realiza tal como sigue, utilizando esta solución madre.

Se diluye la solución con 7000 partes de agua desmineralizada, luego se añaden sucesivamente 21 partes de sulfato de sodio calcinado, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un vehículo a base de productos obtenidos por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles, y se tampona el baño a pH 6 con una solución tampón ácida; se introduce el baño de tintura en el bombo de tintura, a 25°, con 100 partes de un género de poliamida modificada por grupos ácidos (relación de baño 1:80). Se calienta el baño a 98° por espacio de 45 minutos, se lo mantiene a ebullición durante una hora, luego se recoge el género y se lo aclara con agua corriente a 70° - 80° y luego con agua fría. El género puede secarse con centrifugación y luego plancharse.

Se obtiene una tintura en matiz amarillo con buenas propiedades de solidez.

REIVINDICACION

1. Un procedimiento para la producción de nuevos compuestos monoazoicos básicos de fórmula 1,



I

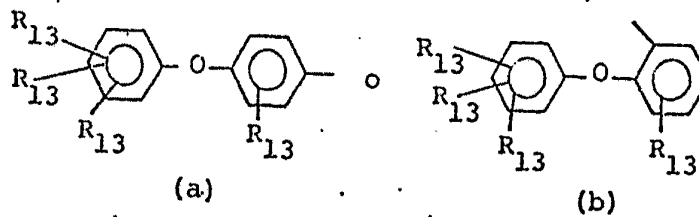
5 en la que  $R_1$  significa hidrógeno, ciano,  $-COR_4$  o  $-CONR_5R_6$ ,  
 en donde  $R_4$  significa alquilo  $C_1-C_4$  o fenilo,  
 $R_5$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$   
 o fenilo, y  
 $R_6$  significa hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$ ,

10

$R_2$  significa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , fenilo,  
 bencilo o feniletilo,

$R_3$  significa un puente alquileno o alquenileno  
 $C_2-C_8$ , de cadena recta o ramificada, en caso  
 dado interrumpidos por un átomo de oxígeno,

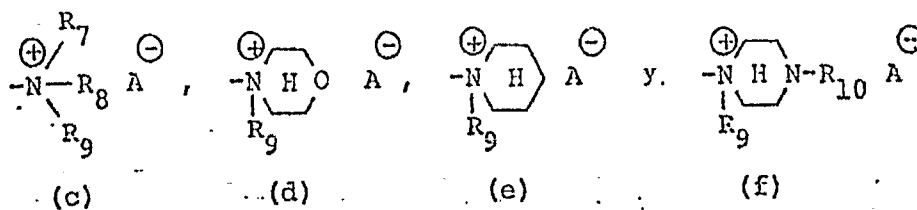
R significa un radical (a) o (b)



15

en donde cada uno de los símbolos  $R_{13}$  significa,  
 independientemente los unos de los otros,  
 un átomo de hidrógeno o de halógeno,

y o bien Q tiene una primera significación seleccionada entre los radicales de las fórmulas



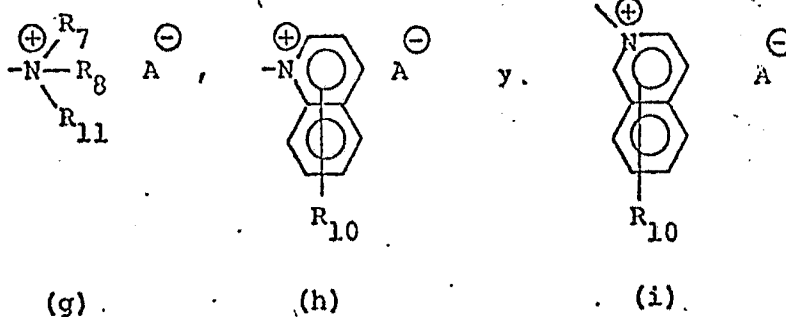
en las que R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> significan, independientemente la una de la otra, radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

R<sub>9</sub> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sin substituir o estando mono-substituido por halógeno (preferentemente cloro o bromo), por alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonylo o por fenilcarbonylo,

R<sub>10</sub> significa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

A<sup>⊖</sup> significa un anión,

o bien Q tiene una segunda significación seleccionada entre los radicales de las fórmulas

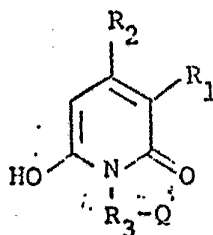


en las que R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>10</sub> y A<sup>⊖</sup> son tales como definidas más arriba,

R<sub>11</sub> significa bencilo, sin substituir o estando substituido en el ciclo fenílico por un máximo de tres substituyentes seleccionados entre halógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

con el requisito de que cuando Q tiene la primera signifi-  
cación indicada más arriba, el radical (a) o (b) representa-  
do por R, lleve 3 y únicamente 3 átomos de halógeno, cuyo  
procedimiento consiste en hacer reaccionar un compuesto de  
fórmula II:

5



II

10

donde los diferentes símbolos tienen los significados in-  
dicados anteriormente, con el producto de diazotación de  
una amina de fórmula RNH<sub>2</sub>, donde R es el definido anterior-  
mente, para provocar la correspondiente copulación que con-  
duzca al compuesto de fórmula I.

15

2. 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 NUEVOS COMPUESTOS MONOAZOI-  
COS BASICOS.

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de veinticinco pági-  
nas mecanografiadas.

25

Madrid 29 de marzo de 1977  
BERNARDO UNGRIA  
p.p.

30