

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(10) ES	(11) NUMERO	(16) A1
	467.815	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	13-3-78	

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

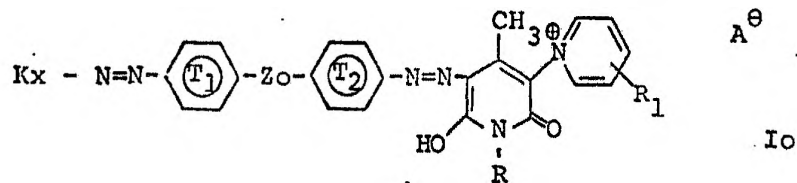
(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
3158/77	14-3-77	Suiza
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D06D; D06P C01B	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DIS Y TRISAZOICOS BASICOS.		
(71) SOLICITANTE (S)		
SANDOZ AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
CH-4002 BASLE, SUIZA		
(72) INVENTOR (ES)		
Dr. Helmut Moser, de nacionalidad alemana y Dr. Hans Rudolf von Tobel de nacionalidad suiza.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

Caso 150-4021

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS
ORGANICOS

La presente invención se refiere a compuestos poliazoicos básicos.

5 La invención proporciona colorantes dis- y trisazoicos básicos, exentos de grupos sulfo, que corresponden a la fórmula Io,



en la que R significa hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₄ sin substituir, un grupo alquilo C₂-C₄ mono-substituido por hidroxilo, estando el grupo hidroxilo situado en una posición que no sea la sobre el átomo de carbono α; un grupo dialquil(C₁-C₄)-amino o $(\text{CH}_2)_n\text{---Ko}$,

10

R₁ significa hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₄, sin substituir o estando mono-substituido por hidroxilo; o un grupo alcoxi C₁-C₄ sin substituir,

15

n significa 2 ó 3,

Ko significa $\text{---N(CH}_3)_2$, $\text{N(CH}_3)_3^+$ A[⊖], $\text{---N(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$ A[⊖] o ---N^+ (benzene ring) A[⊖],

cada A[⊖] significa un anión,

20

Zo significa un enlace directo o un resto divalente,

y Kx significa un radical de un componente de copulación de la serie de la pirazolona-5, del 5-amino-pirazol, del β-naftol, del α-naftol, de la anilina, del fenol o de la acetoacetilfenilamida, o el radi-

cal del ácido barbitúrico, de la dimedona o de un éster de un ácido dimedona-carboxílico,

los citados compuestos contienen 1, 2 o 3 grupos básicos cuando el símbolo Kx significa un radical de un componente de copulación de la serie de la pirazolona-5, del 5-aminopirazol, del β -naftol, del α -naftol, de la anilina, del fenol o de la acetoacetilfenilamida, o, cuando Kx significa el radical del ácido barbitúrico, de la dimedona o de un éster de un ácido dimedona-carboxílico, los compuestos contienen 1 o 2 grupos básicos.

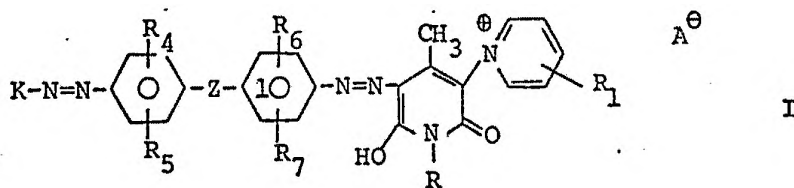
Por el término "grupos básicos", tal como utilizado aquí, se entienden los grupos catiónicos y los grupos de basicidad suficiente para la formación de sal con el substrato.

Cuando Zo significa un grupo divalente, éste puede ser cualquiera de los grupos divalentes habitualmente presentes en los compuestos bis- y trisazoicos; numerosos ejemplos de tales grupos divalentes se indican más adelante.

En los compuestos de fórmula Io, los anillos T₁ y T₂ pueden estar substituidos por cualesquier substituyentes de los usualmente adoptados en el arte, por ejemplo por átomos de halógeno o por grupos alquilo o alcoxi.

Como puede apreciarse, cuando Kx significa un radical de un componente de copulación de la serie de la pirazolona-5, del 5-aminopirazol, del β -naftol, del α -naftol, de la anilina, del fenol o de la acetoacetilfenilamida, este radical puede llevar un grupo básico, por ejemplo un grupo dimetilamino, trimetil-amonio, dimetil-2-hidroxi-etil-amonio o piridinio; este grupo básico está unido, por ejemplo, a un átomo de carbono de un grupo divalente enlazado al radical aromático o heterocíclico del componente de copulación. Cuando Kx representa un radical de la serie de la 3-metil-pirazolona-5, el grupo básico, por ejemplo un grupo amino o amonio cuaternario, puede estar unido a través de un solo átomo de carbono al átomo de nitrógeno enumerado 1.

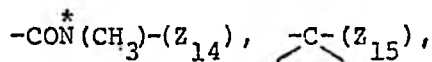
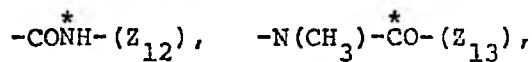
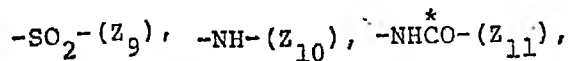
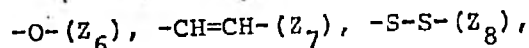
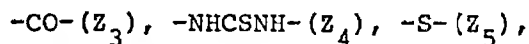
Entre los compuestos de fórmula Io, los compuestos preferidos son los que corresponden a la fórmula I,



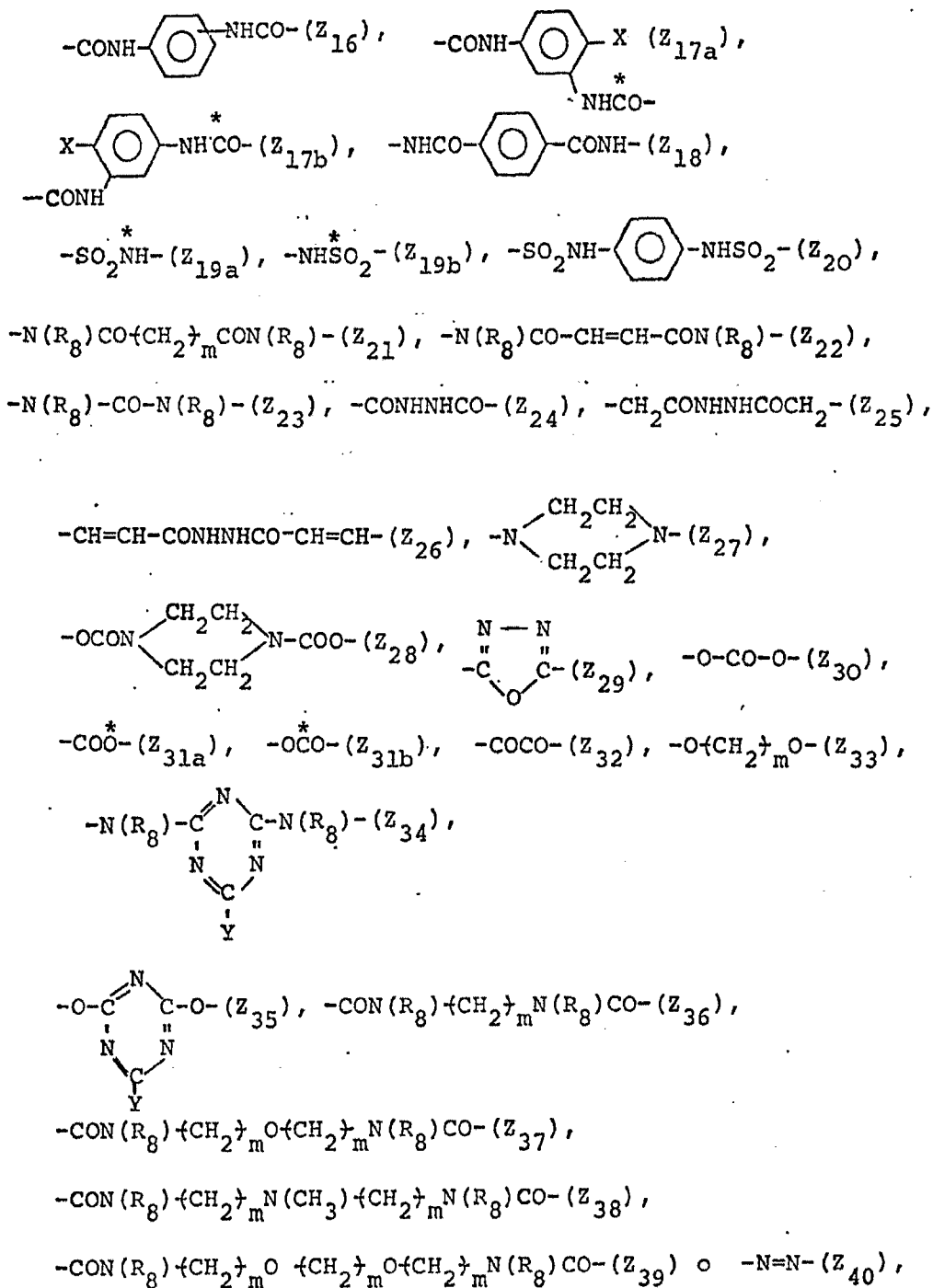
en la que R, R₁ y A[⊖] tienen las significaciones definidas más arriba,

los símbolos R₄, R₅, R₆ y R₇, cada uno, independientemente los unos de los otros, significan hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ sin substituir o alcoxi C₁-C₄ sin substituir, un máximo de dos de estos 4 símbolos pueden significar halógeno, y un máximo de dos pueden seleccionarse entre alquilo y alcoxi,

Z significa un enlace directo (Z₁); un grupo alquileno lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono (Z₂), o un radical que corresponde a una de las fórmulas Z₃ a Z₄₀ siguientes:



20



en donde * indica el átomo enlazado a la posición 1 marcada,

cada R_8 significa, independientemente las unas de las otras, hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 de cadena recta, sin substituir,

5

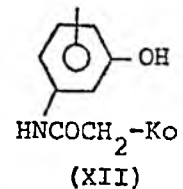
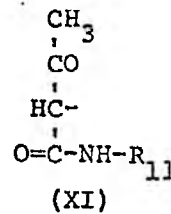
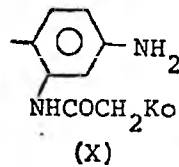
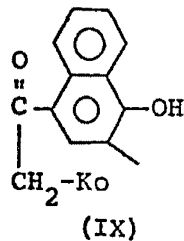
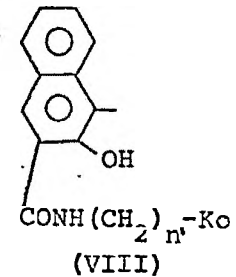
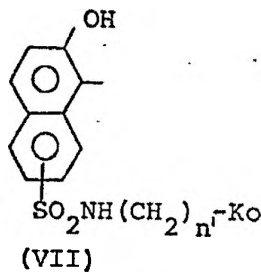
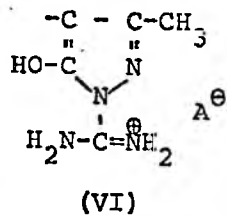
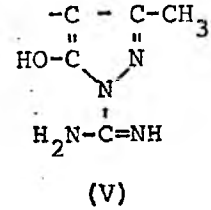
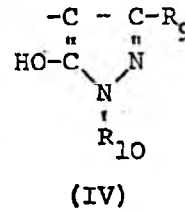
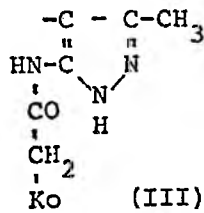
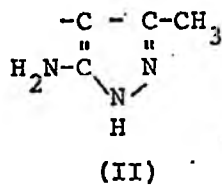
cada m significa, independientemente las unas de las otras, 1, 2, 3 ó 4,

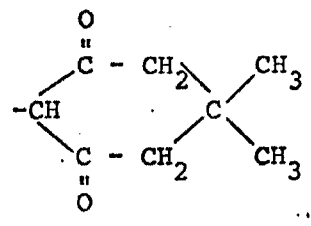
X significa halógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4 de cadena recta que son sin substituir,

10

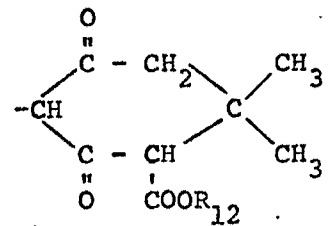
Y significa halógeno, $-NHCH_2CH_2OH$ o $-N(CH_2CH_2OH)_2$,

K significa un radical de componente de copulación del ácido barbitúrico o un radical de una de las fórmulas (II) a (XIV) siguientes:





(XIII)



(XIV)

5

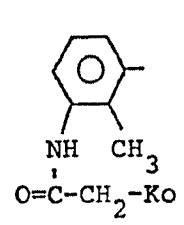
en donde n' significa 2 ó 3,

R₉ significa CH₃ o -CONH-(CH₂)_{n°}Ko,
 en donde n° significa 2 ó 3,

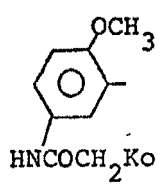
R₁₀ significa hidrógeno, un grupo fenilo sin
 substituir o NHCOCH₂Ko,

R₁₂ significa un grupo alquilo C₁-C₄ sin sub-
 stituir,

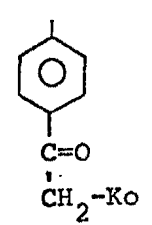
R₁₁ significa un radical de una de las fórmulas
 (XV) a (XXI) siguientes:



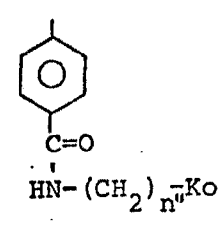
(XV)



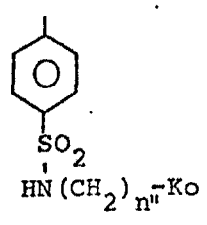
(XVI)



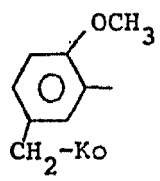
(XVII)



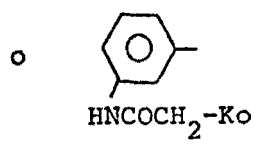
(XVIII)



(XIX)



(XX)



(XXI)

en donde n'' significa 2 ó 3,

cada K_0 , independientemente las unas de las otras,
tienen la significación arriba definida,

5 cada A^\ominus , independientemente las unas de las otras,
tiene la significación arriba definida.

Cuando en los compuestos de fórmula Io o I el símbolo R
representa un grupo alquilo C_1-C_4 , se trata de preferencia de un
grupo metilo o etilo. Cuando R significa un grupo alquilo substi-
tuido por un grupo hidroxí, se trata de preferencia de un grupo
10 2-hidroxietilo o 2-hidroxisopropilo, en particular de un grupo 2-
hidroxietilo. Los grupos $-(CH_2)_n-K_0$ representados por R son de pre-
ferencia grupos $-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$ o $-(CH_2)_n-N^+(CH_3)_3$, en particular
aquellos en los que n significa 3. R tiene de preferencia una sig-
nificación que no sea el grupo dialquil(C_1-C_4)amino.

15 De este modo, la significación preferida de R es Ra, es
decir hidrógeno, metilo, etilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxisopropilo,
 $-N(CH_2)_n-N(CH_3)_2$ o $-(CH_2)_n-N^+(CH_3)_3 A^\ominus$, de mayor preferencia Rb,
es decir, hidrógeno, 2-hidroxietilo, $-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$ o
 $-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3 A^\ominus$.

20 Cuando R_1 significa un grupo alquilo C_1-C_4 sin substi-
tuir, se trata de preferencia de un grupo metilo. Cuando R_1 signifi-
ca un grupo alcoxi C_1-C_4 sin substituir, se trata de preferencia de
un grupo metoxi. R_1 tiene de preferencia una significación que no
sea un grupo alquilo substituido por un grupo hidroxí.

25 Así, la significación preferida de R_1 es R_{1a} , es decir,
hidrógeno, metilo o metoxi; la significación particularmente prefe-
rida de R_1 es R_{1b} , es decir hidrógeno o metilo.

Cuando uno de los símbolos R_4 a R_7 significa un átomo de
halógeno, se trata de preferencia de un átomo de cloro; los grupos
30 alquilo C_1-C_4 y alcoxi C_1-C_4 representados por los símbolos R_4 a R_7
son de preferencia grupos metilo y metoxi.

R_5 significa de preferencia hidrógeno.


R_7 significa de preferencia hidrógeno.


R_4 y R_6 son de preferencia R_{4a} y R_{6a} , respectivamente, o sea, de preferencia son idénticas y significan, cada una, hidrógeno, cloro, metilo o metoxi. Cada una de R_4 y R_6 significa, de mayor preferencia, hidrógeno.

5 Entre las significaciones Z_1 a Z_{40} indicadas para el símbolo Z , las significaciones individuales preferidas son Z_1, Z_2, Z_5 a Z_7, Z_{10} a $Z_{14}, Z_{16}, Z_{17a}, Z_{17b}, Z_{18}, Z_{21}$ a Z_{24}, Z_{27} a Z_{29}, Z_{32}, Z_{34} y Z_{36} , de las cuales se prefieren en particular Z_1, Z_{11} a $Z_{14}, Z_{16}, Z_{21}, Z_{22}, Z_{29}$ y Z_{34} . En las significaciones R_{16} , los sustituyentes del grupo fenilo están situados de preferencia en posiciones para el uno con relación al otro. Z es de preferencia Z_a , en particular Z_b ; los símbolos Z_a y Z_b se definen más adelante.

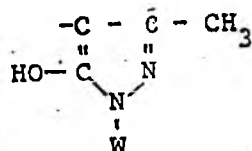
15 Cuando R_8 significa un grupo alquilo, se trata de preferencia de un grupo metilo. Así, las significaciones preferidas de R_8 son hidrógeno y metilo.

20 Cuando X o Y significa halógeno, se trata de preferencia de cloro. Cuando X representa un grupo alquilo o alcoxi, se trata de preferencia de un grupo metilo o metoxi. X significa de preferencia X' , es decir, cloro, metilo o metoxi. Y es de preferencia Y' , es decir, cloro, $-NHCH_2CH_2OH$ o $-N(CH_2CH_2OH)_2$.

25 El símbolo K representa de preferencia un radical de fórmula IV, V, VI, VIII, X, XI y XII. En el radical de fórmula IV, R_{10} significa de preferencia W , es decir hidrógeno o  $NHC(=O)CH_2Ko$, el sustituyente $-NHC(=O)CH_2Ko$ está situado de preferencia en la posición 3 o 4 del radical fenilo. W tiene de preferencia una significación que no sea la de hidrógeno. En el radical de fórmula XI, R_{11} significa de preferencia R_{11a} , es decir un radical de fórmula XVI, XVIII, XX o XXI; de mayor preferencia R_{11} es R_{11b} , es decir un radical de fórmula XVI, en el que Ko es Ko' según definida más adelante, un radical de fórmula XVIII en el que n significa 3 y Ko' tiene la significación definida más adelante, o un radical de fórmula XXI, en el que Ko es Ko' según definida más adelante.

En los compuestos de fórmula I, cada n, n', n° y n'' es, de preferencia e independientemente las unas de las otras, 3. El símbolo Ko significa de preferencia Ko', es decir $-N^{\oplus}(CH_3)_3A^{\ominus}$, $-N^{\oplus}(CH_3)_2CH_2CH_2OH A^{\ominus}$ o $-N^{\oplus}$  A^{\ominus} .

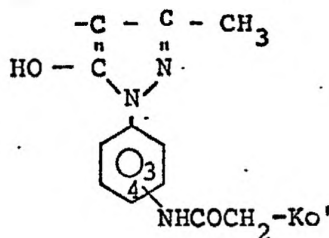
5 La significación preferida de K es K₁, es decir un radical de componente de copulación del ácido barbitúrico, un radical de fórmula V, VI, VIII, X o XIII, un radical de fórmula



en la que W tiene la significación definida más arriba, o un radical de fórmula $-CH_3-CO-CH-CO-NHR_{11a}$, en donde R_{11a} tiene la significación arriba definida.

10

La significación particularmente preferida de K es K₁', es decir un radical de componente de copulación del ácido barbitúrico, un radical de fórmula V o de fórmula XIII, un radical de fórmula XXIV,



XXIV

15

en la que el radical $-NHCOCH_2-Ko'$ está situado en la posición 3 ó 4, y Ko' tiene la significación arriba definida,

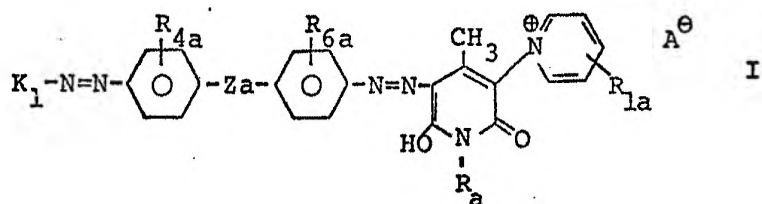
o un radical de fórmula $-CH_3CO-CH-CO-NHR_{11b}$, en el que R_{11b} tiene la significación arriba definida.

20

La naturaleza exacta del anión A[⊖] no es crítica; el anión puede ser cualquiera de los aniones convencionalmente adoptados en el arte de colorantes catiónicos. Se prefieren los aniones no cromofóricos; como ejemplos pueden citarse los iones halogenuro, tales como

5 los iones cloruro o bromuro, sulfato, bisulfato, metilsulfato, amino-sulfonato, perclorato, bencenosulfonato, oxalato, maleinato, acetato, propionato, lactato, succinato, tartrato, malato, metanosulfonato o benzoato, los aniones complejos, tales como los de las sales dobles del cloruro de cinc, y los aniones de los ácidos bórico, cítrico, glicólico, diglicólico y adípico.

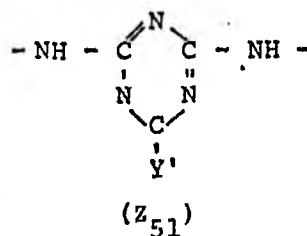
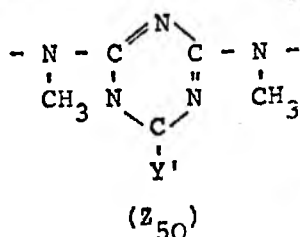
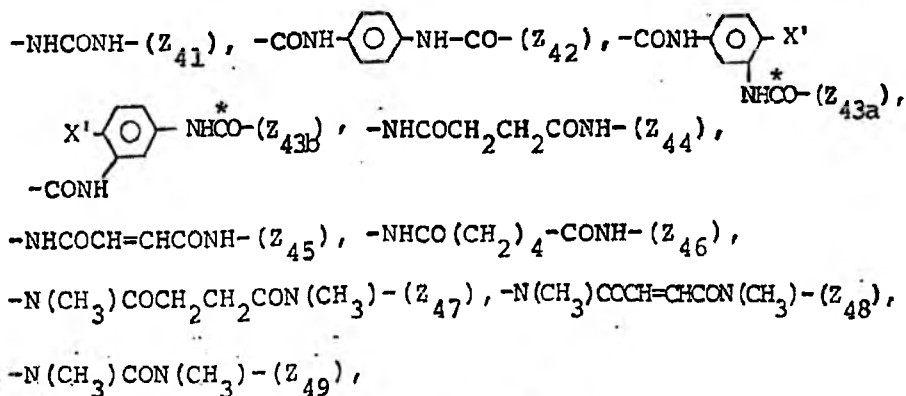
Una clase preferida de los compuestos de fórmula I son los compuestos que corresponden a la fórmula I',

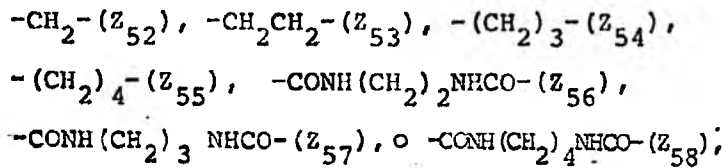


en la que R_a , R_{1a} , R_{4a} , R_{6a} y K_1 tienen las significaciones definidas más arriba, y

10

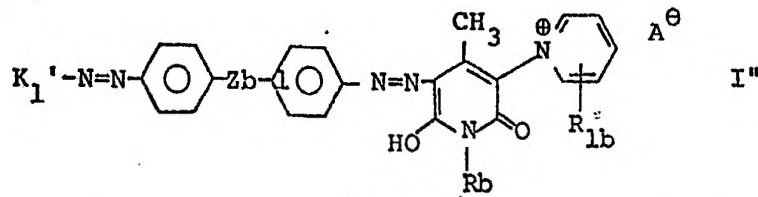
Za significa $Z_1, Z_5, Z_6, Z_7, Z_{10}, Z_{11}, Z_{12}, Z_{13}, Z_{14}, Z_{18}, Z_{24}, Z_{27}, Z_{28}, Z_{29}, Z_{32}$, según definido más arriba, o





en donde X' e Y' tienen las significaciones arriba definidas.

Como clase particularmente preferida de los compuestos de fórmula I pueden citarse los compuestos de fórmula I'';



5 en las que R_b, R_{1b} y K₁' tienen las significaciones definidas más arriba, y

Z_b significa Z₁, Z₁₁, Z₁₂, Z₁₃, Z₁₄, Z₂₉,

Z₄₂, Z₄₄, Z₄₅, Z₄₆, Z₄₇, Z₄₈, Z₅₀, Z₅₃ o Z₅₅.

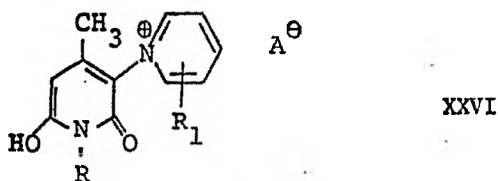
10 Puesto que la bencidina y algunos de sus derivados son carcinógenos estando su utilización industrial sometida a un control estricto en muchos países, los compuestos de la invención que contienen tal resto no son considerados como compuestos preferidos, por lo menos desde el punto de vista de su aplicación industrial. Asimismo, los compuestos de fórmula I'', en la que Z_b representa Z₁

15 o sea un enlace directo, no pertenecen, por la misma razón, a la clase de compuestos preferidos.

La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I_o, caracterizado porque se copula el derivado tetrazoico de una diamina de fórmula XXV,



con un componente de copulación de fórmula XXVI,



y con un componente de copulación de fórmula XXVII,



La relación molar entre el compuesto XXV : el compuesto XXVI : y el compuesto XXVII, es de preferencia de 1:1:1.

5 La copulación se lleva a cabo ventajosamente de manera habitual, por ejemplo en un medio acuoso o acuoso/orgánico, ácido, neutro o alcalino, a una temperatura comprendida entre aproximadamente -10° y la temperatura ambiente, eventualmente en presencia de un acelerador de la copulación tal como la piridina o la urea.

10 Los compuestos de fórmula I_o resultantes pueden aislarse y purificarse de manera habitual. En caso dado, se puede reemplazar el anión A^{\ominus} , en el compuesto directamente obtenido por el procedimiento, por otro anión A^{\ominus} más deseado, utilizando técnicas usuales de intercambio de iones.

15 Los compuestos de las fórmulas XXV, XXVI y XXVII, utilizados como productos de partida, son conocidos o pueden prepararse según métodos conocidos, a partir de materias de partida disponibles.

20 Los compuestos de la invención son colorantes catiónicos apropiados para la tinte o la estampación sobre sustratos teñibles con colorantes catiónicos.

Los compuestos de la invención pueden convertirse en pre-

paraciones de tintura.

5 Para transformar los compuestos en preparaciones tintóreas líquidas estables, se procede según métodos conocidos, ventajosamente por disolución en disolventes apropiados, añadiendo eventualmente un agente auxiliar, por ejemplo un estabilizador. Tales preparaciones tintóreas pueden obtenerse, por ejemplo, según descrito en la Patente francesa N^o 1,572,030.

10 De este modo, se obtienen preparaciones tintóreas líquidas apropiadas, por ejemplo disolviendo 1 parte del colorante al 100% en forma de base de colorante en 1 a 6 partes de un ácido orgánico carboxílico o en una mezcla de ácidos carboxílicos orgánicos, y en 1 a 4 partes de agua; de preferencia se disuelve una parte del colorante en 1,5 a 4 partes de un ácido orgánico y en 1,5 a 4 partes de agua.

15 Por ácidos carboxílicos orgánicos deberán entenderse los ácidos mono-, di- y tri-básicos, prefiriéndose sobre todo los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, mono-básicos, tales como el ácido fórmico, el ácido acético y el ácido propiónico.

Preparación de tintura, Ejemplo a (preparación líquida)

5 Se obtiene una preparación líquida estable en forma de una solución límpida, disolviendo, a 40-60°, 160 partes del compuesto que figura en el Ejemplo 96 (indicado más adelante), en forma de colorante de base, en 300 partes de ácido acético y 300 partes de agua.

10 Para transformar los compuestos de la invención en preparaciones tintóreas sólidas, se puede proceder asimismo según métodos conocidos, ventajosamente mediante granulación según descrito en la Patente francesa N° 1,581,900.

15 Las preparaciones en forma de granulado pueden contener, por ejemplo, 1 parte del colorante al 100%, 0,1 a 0,7 parte de un ácido carboxílico orgánico y 0 a 1,5 parte de un diluyente sólido no iónico habitualmente utilizado, en particular 1 parte del colorante, 0,25 a 0,65 parte de un ácido carboxílico orgánico y 0 a 1,5 parte de diluyente.

20 Como ácidos carboxílicos orgánicos apropiados para la preparación de granulados, se entienden los ácidos carboxílicos mono-, di- o tri-básicos, que contienen eventualmente grupos hidroxilo, pero ventajosamente los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular mono- o di-básicos, saturados o sin saturar, conteniendo eventualmente grupos hidroxilo. Como ejemplos de tales ácidos, pueden citarse el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido malónico, el ácido fumárico, el 25 ácido láctico, el ácido málico y el ácido cítrico.

Como diluyente sólido no iónico apropiado entran en consideración la dextrina, un azúcar tal como la glucosa, la fructosa o la galactosa.

30 Las preparaciones sólidas en forma de granulados se preparan ventajosamente mediante secado por pulverización de soluciones o de suspensiones que tienen la composición siguiente:

1 parte de colorante (100%)
0,1 a 0,7 parte de un ácido carboxílico orgánico,
0 a 1,5 parte de un diluyente no iónico, y
1,5 a 6 partes de agua,

5 de preferencia

1 parte de colorante (100%)
0,5 a 0,65 parte de ácido carboxílico orgánico,
0 a 1,5 parte de diluyente y
2 a 4 partes de agua.

10 Preparación de tintura, Ejemplo b (en forma de granulado)

Se disuelven, a 40-60°C, 160 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 (indicado más adelante) en forma de colorante de base, y 80 partes de dextrina en 47 partes de ácido láctico y 320 partes de agua y luego se granula la mezcla según métodos conocidos.

15

Los compuestos de la invención son particularmente apropiados para la coloración de papel, por ejemplo para la coloración en la masa del papel encolado o sin encolar. Pueden utilizarse asimismo para la coloración de papel previamente a su formación por el procedimiento por inmersión. Para la aplicación pueden emplearse técnicas convencionales.

20

Los compuestos de la invención se caracterizan por sus buenas propiedades de solubilidad en agua fría. Además, en la fabricación de papel coloreado no tiñen las aguas residuales o las tiñen sólo insensiblemente, lo que constituye una ventaja para evitar la polución de las aguas. No producen ningún jaspeado sobre papel y son, en gran medida, insensibles al pH. Las coloraciones obtenidas con los colorantes son brillantes y se caracterizan por buenas propiedades a la luz. Después de una exposición a la luz durante tiempo prolongado, el matiz no cambia más que tono sobre tono. Las coloraciones

25

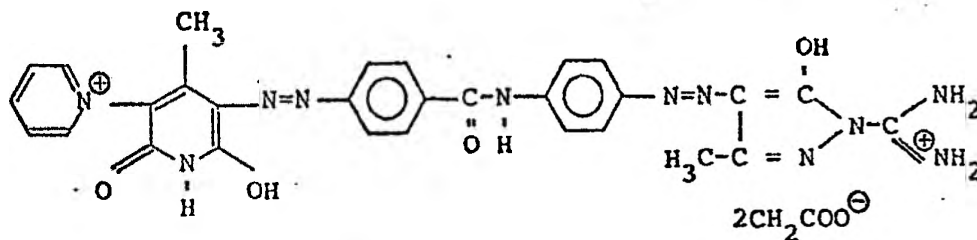
30

obtenidas sobre el papel presentan, por otra parte, buenas solidesces al mojado, no solamente al agua, sino también a la leche, a los zumos de fruta, a las aguas minerales azucaradas y a las bebidas alcohólicas. Los colorantes poseen un alto grado de substantividad, es decir, son prácticamente absorbidos cuantitativamente. Los compuestos pueden ser añadidos directamente a la pasta de papel, bien en forma de polvo, bien como granulado, sin disolución previa, sinque por ello se produzca una disminución del brillo ni del rendimiento. Los papeles coloreados de este modo son blanqueables, tanto por oxidación, como por reducción, lo que es de importancia para el reciclo de papel coloreado. Los papeles coloreados presentan buena estabilidad de matiz.

En los Ejemplos siguientes que tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

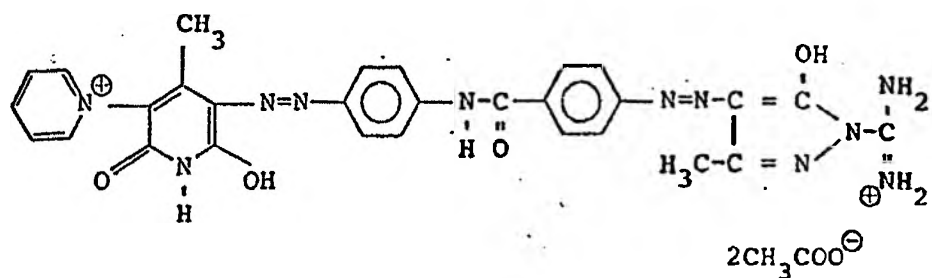
Se tetrazotizan, a 0-5°, según métodos conocidos, 22,7 partes de 4,4'-diaminobenzanilida en 500 partes de agua que contiene 55 partes de ácido clorhídrico al 30% y 13,8 partes de nitrito de sodio. A esta solución helada del tetrazoico se le añaden, por goteo, por espacio de 3 horas y con agitación vigorosa, 20,2 partes de hidróxido de 6-hidroxi-4-metil-piridonil-(3)-piridinio disuelto en 320 partes de agua y 40 partes de ácido acético. Se obtiene una suspensión anaranjada. Después de haber ajustado el pH a 2,5 por adición de una solución al 5% de hidróxido de sodio, a la mezcla de la reacción se le añaden, por gotas, 14 partes de 3-metil-5-pirazona-1-carbamidina disuelta en 700 partes de agua y 160 partes de ácido acético. Se ajusta el pH de esta solución a 4 por adición de una solución de hidróxido de sodio; no puede ya detectarse grupo diazo alguno. Se filtra la suspensión anaranjada a pH 10,5, y se lava hasta neutralidad. El residuo de la filtración se disuelve en una mezcla de ácido acético y de agua, proporcionando un color anaranjado-amarillo. El colorante así obtenido corresponde a la fórmula



Aplicado sobre papel, proporciona coloraciones en matices amarillos con buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO 2

Se procede tal como descrito en el Ejemplo 1 pero se co-
pula en las condiciones arriba indicadas primeramente el tetrazoico
con 14 partes de 3-metil-5-pirazolona-1-carbamidina, luego con 20,2
partes de hidróxido de 6-hidroxi-4-metil-piridonil-(3)-piridinio.
Se obtiene de este modo el colorante de fórmula

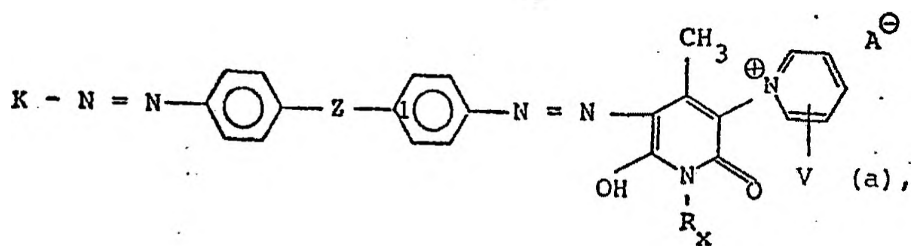


que colorea el papel en matices amarillos rojizos, con buenas soli-
decas.

EJEMPLO DE TINTURA A

En una pila holandesa, se molturan 70 partes de celulos
sulfítica (obtenida a partir de maderas de coníferos) y 30 partes
de celulosa sulfítica (obtenida a partir de maderas de abedul)
blanqueada químicamente, en 2000 partes de agua. A la pasta así ob-
tenida se le añade 0,2 parte del colorante que figura en el Ejemplo
1. Se mezcla por espacio de 20 minutos y se prepara papel con esta
pasta. El papel absorbente obtenido de este modo presenta un matiz
amarillo. Las aguas residuales son prácticamente incoloras.

En la Tabla I siguiente se ilustra la estructura de otros
colorantes que pueden obtenerse de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2.
Estos colorantes corresponden a la fórmula




en la que V significa hidrógeno o CH_3 y

K, Z y R_x tienen las significaciones indicadas en las correspondientes columnas de la Tabla.

5 El átomo marcado por el asterisco * está enlazado en la posición 1. El anión A^- puede ser cualquiera de los aniones indicados en esta Memoria. El símbolo Q^+ puede ser cualquier radical Q^+ de los indicados en la Tabla A siguiente. Para cada colorante que contiene un radical Q, este radical puede reemplazarse por otro radical Q tal como mencionado en la Tabla A.

10

T A B L A A

Q_1	significa	$-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	A^-
Q_2	significa	$-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	A^-
Q_3	significa	$-\overset{\oplus}{\text{N}}$ 	A^-
Q_4	significa	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	

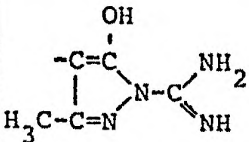
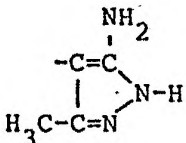
El radical R_x puede ser cualquiera de los radicales R_x enumerados en la Tabla B. En cada colorante, el radical R_x puede ser reemplazado por otro radical R_x tal como mencionado en dicha Tabla B.

T A B L A B

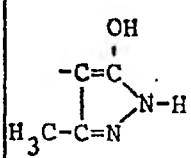
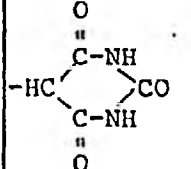
Nº	1	H
	2	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
	3	$-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	4	$-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	5	$-(\text{CH}_2)_3-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \text{ A}^\ominus$
	6	$-(\text{CH}_2)_2-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3 \text{ A}^\ominus$

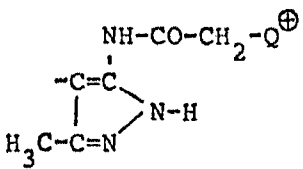
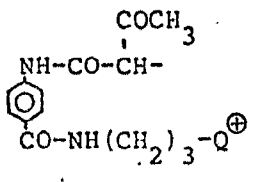
Puesto que V puede significar un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, cada Ejemplo mencionado de aquí en adelante comprende 2 compuestos, uno, en el que V significa un átomo de hidrógeno, el otro, en el que V representa un grupo metilo.

T A B L A

Ej. No.	K	Z.	R _x -No.	Q-No.
3a-3e		Z ₁₁	2-6	-
4a-4f	do.	Z ₁	1-6	-
5a-5e	do.	Z ₁₂	2-6	-
6a-6c	do.	Z ₁₃	1, 2, 4	-
7a-7c	do.	Z ₁₄	1, 2, 4	-
8a-8c	do.	Z ₂₉	1, 2, 4	-
9a-9d	do.	Z ₄₂	1, 2, 4, 5	-
10a-10c	do.	Z ₄₄	1-5	-
11a-11e	do.	Z ₄₅	1-5	-
12a-12e	do.	Z ₄₆	1-5	-
13a-13e	do.	Z ₄₇	1-5	-
14a-14e	do.	Z ₄₈	1-5	-
15a-15f	do.	Z ₅₃	1-6	-
16a-16f	do.	Z ₅₆	1-6	-
17a-17f		Z ₁₁	1-6	-
18a-18f	do.	Z ₁₂	1-6	-
19a-19c	do.	Z ₁₃	1, 2, 4	-

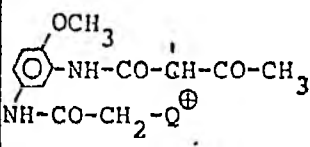
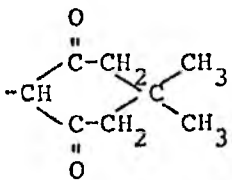
Ej, No.	K	Z	R _x -No.	Q-No.
20 a-20c	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ -\text{C}=\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N} \end{array} $	Z ₁₄	1, 2, 4	-
21a-21c	do.	Z ₂₉	1, 2, 4	-
22a-22d	do.	Z ₄₂	1, 2, 4, 5	-
23a-23e	do.	Z ₄₄	1-5	-
24a-24e	do.	Z ₄₅	1-5	-
25a-25e	do.	Z ₄₆	1-5	-
26a-26e	do.	Z ₄₇	1-5	-
27a-27e	do.	Z ₄₈	1-5	-
28a-28f	do.	Z ₅₃	1-6	-
29a-29f	do.	Z ₅₆	1-6	-
30a-30e	$ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}=\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N} \end{array} $	Z ₁₁	2-6	-
31a-31e	do.	Z ₁₂	2-6	-
32a-32c	do.	Z ₁₃	1, 2, 4	-
33a-33c	do.	Z ₁₄	1, 2, 4	-
34a-34c	do.	Z ₂₉	1, 2, 4	-
35a-35d	do.	Z ₄₂	1, 2, 4, 5	-
36a-36e	do.	Z ₄₄	1-5	-
37a-37e	do.	Z ₄₅	1-5	-

Ej. No.	K	Z	R _x -No.	Q-No.
38 a-38e		Z ₄₆	1-5	-
39a-39e	do.	Z ₄₇	1-5	-
40a-40e	do.	Z ₄₈	1-5	-
41a-41f	do.	Z ₅₃	1-6	-
42a-42f	do.	Z ₅₆	1-6	-
43a-43e		Z ₁₁	2-6	-
44a-44e	do.	Z ₁₂	2-6	-
45a-45c	do.	Z ₁₃	1, 2, 4	-
46a-46c	do.	Z ₁₄	1, 2, 4	-
47a-47c	do.	Z ₂₉	1, 2, 4	-
48a-48d	do.	Z ₄₂	1, 2, 4, 5	-
49a-49e	do.	Z ₄₄	1-5	-
50a-50e	do.	Z ₄₅	1-5	-
51a-51e	do.	Z ₄₆	1-5	-
52a-52e	do.	Z ₄₇	1-5	-
53a-53e	do.	Z ₄₈	1-5	-
54a-54f	do.	Z ₅₃	1-6	-
55a-55f	do.	Z ₅₆	1-6	-

Ej. No.	K	Z	R _x -No.	Q-No.
56a-56r		Z ₁₁	1-6	1-3
57a-57r	do.	Z ₁₂	1-6	1-3
58a-58r	do.	Z ₁₃	1-6	1-3
59a-59r	do.	Z ₁₄	1-6	1-3
60a-60o	do.	Z ₂₉	1-5	1-3
61a-61d	do.	Z ₄₂	1, 2, 3, 6	1
62a-62l	do.	Z ₄₄	1, 2, 3, 5	1-3
63a-63d	do.	Z ₄₅	1, 2, 3, 5	1
64a-64d	do.	Z ₄₆	1, 2, 3, 5	2
65a-65d	do.	Z ₄₇	1, 2, 4, 5	1
66a-66d	do.	Z ₄₈	1, 2, 4, 5	1
67a-67r	do.	Z ₅₃	1-6	1-3
68a-68r	do.	Z ₅₆	1-6	1-3
69a-69l		Z ₁₁	1-6	1, 4
70a-70l	do.	Z ₁₂	1-6	1, 4
71a-71f	do.	Z ₁₃	1, 2, 4	1, 4
72a-72f	do.	Z ₁₄	1, 2, 4	1, 4

Ej. No.	K	Z	R _x -No.	Q-No.
73a-73f	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \\ \text{NH-CO-CH-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CO-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-Q}^{\oplus} \end{array}$	Z ₂₉	1, 2, 4	1, 4
74a-74h	do.	Z ₄₂	1, 2, 4, 5	1, 4
75a-75j	do.	Z ₄₄	1-5	1, 4
76a-76j	do.	Z ₄₅	1-5	1, 4
77a-77j	do.	Z ₄₆	1-5	1, 4
78a-78j	do.	Z ₄₇	1-5	1, 4
79a-79j	do.	Z ₄₈	1-5	1, 4
80a-80l	do.	Z ₅₃	1-6	1, 4
81a-81l	do.	Z ₅₆	1-6	1, 4
82a-82l	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \\ \text{NH-CO-CH-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-Q}^{\oplus} \end{array}$	Z ₁₁	1-6	1, 4
83a-83l	do.	Z ₁₂	1-6	1, 4
84a-84f	do.	Z ₁₃	1, 2, 4	1, 4
85a-85f	do.	Z ₁₄	1, 2, 4	1, 4
86a-86f	do.	Z ₂₉	1, 2, 4	1, 4
87a-87h	do.	Z ₄₂	1, 2, 4, 5	1, 4
88a-88j	do.	Z ₄₄	1-5	1, 4
89a-89j	do.	Z ₄₅	1-5	1, 4

Ej. No.	K	Z	R _x -No.	Q-No.
90a-90j	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \\ \text{NH-CO-CH-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_2\text{-NH(CH}_2\text{)}_3\text{-Q}^\oplus \end{array}$	Z ₄₆	1-5	1, 4
91a-91j	do.	Z ₄₇	1-5	1, 4
92a-92j	do.	Z ₄₈	1-5	1, 4
93a-93l	do.	Z ₅₃	1-6	1, 4
94a-94l	do.	Z ₅₆	1-6	1, 4
95a-95x	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-C-C-} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{C-OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{NH-CO-CH}_2\text{-Q}^\oplus \end{array}$	Z ₁₁	1-6	1-4
96a-96x	do.	Z ₁₂	1-6	1-4
97a-97l	do.	Z ₁₃	1, 2, 4	1-4
98a-98l	do.	Z ₁₄	1, 2, 4	1-4
99a-99l	do.	Z ₂₉	1, 2, 4	1-4
100a-100p	do.	Z ₄₂	1, 2, 4, 5	1-4
101a-101t	do.	Z ₄₄	1-5	1-4
102a-102t	do.	Z ₄₅	1-5	1-4
103a-103t	do.	Z ₄₆	1-5	1-4
104a-104t	do.	Z ₄₇	1-5	1-4
105a-105t	do.	Z ₄₈	1-5	1-4

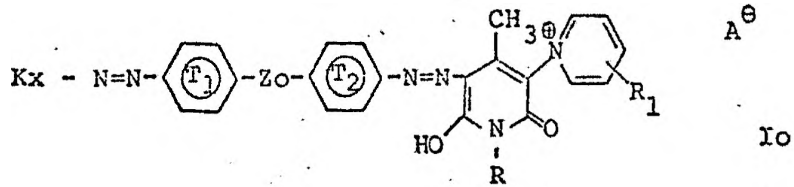
Ej. No.	K	Z	R _x -No.	Q-No.
121a-121x		Z ₁₁	1-6	1-4
122a-122x	do.	Z ₁₂	1-6	1-4
123a-123ℓ	do.	Z ₁₃	1, 2, 4	1-4
124a-124ℓ	do.	Z ₁₄	1, 2, 4	1-4
125a-125ℓ	do.	Z ₂₉	1, 2, 4	1-4
126a-126t	do.	Z ₄₂	1, 2, 4, 5	1-4
127a-127t	do.	Z ₄₄	1-5	1-4
128a-128t	do.	Z ₄₅	1-5	1-4
129a-129t	do.	Z ₄₆	1-5	1-4
130a-130t	do.	Z ₄₇	1-5	1-4
131a-131t	do.	Z ₄₈	1-5	1-4
132a-132x	do.	Z ₅₃	1-6	1-4
133a-133x	do.	Z ₅₆	1-6	1-4
134a-134f		Z ₁₁	1-6	-
135a-135f	do.	Z ₁₂	1-6	-

En los Ejemplos 95 a 107, el radical de fórmula $\text{-NHCOC}_2\text{Q}^{\oplus}$ puede estar en la posición 3 ó 4 del ciclo E.

Los colorantes de los Ejemplos 3 a 135 colorean el papel en matices amarillos.

REIVINDICACION

1. Un procedimiento para la preparación de colorantes dis y tris-azoicos básicos, exentos de grupos sulfo, de fórmula 10,



5 en la que R significa hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₄ sin substituir; un grupo alquilo C₂-C₄ mono-substituido por un grupo hidroxilo, estando el grupo hidroxilo situado en una posición que no sea la sobre el átomo de carbono α; un grupo dialquil-(C₁-C₄)amino o (CH₂)_n-Ko,

10 R₁ significa hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₄ sin substituir o estando mono-substituido por hidroxilo; o un grupo alcoxi C₁-C₄ sin substituir,

n significa 2 ó 3,

15 Ko significa -N(CH₃)₂, N⁺(CH₃)₃ A[⊖],
 N⁺(CH₃)₂CH₂CH₂OH A[⊖] o -N⁺(C₆H₅) A[⊖],

cada A[⊖] significa un anión,

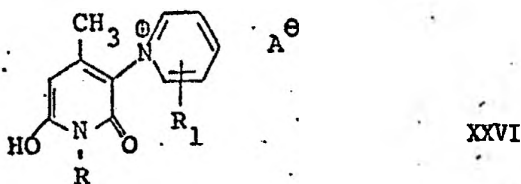
Zo significa un enlace directo o un resto divalente,

20 y Kx significa un radical de un componente de copulación de la serie de la pirazolona-5, del 5-amino-pirazol, del β-naftol, del α-naftol, de la anilina, del fenol o de la acetoacetilfenilamida, o el radical del ácido barbitúrico, de la dimedona o de un radical de un éster de un ácido dimedona-carboxílico,

los citados compuestos contienen 1, 2 ó 3 grupos básicos cuando el símbolo Kx significa un radical de componente de copulación de la serie de la pirazolona-5, del 5-aminopirazol, del β -naftol, del α -naftol, de la anilina, del fenol o de la acetoacetilfenilamida, o, cuando Kx significa el radical del ácido barbitúrico, de la dimedona o de un éster de un ácido dimedona-carboxílico, los compuestos contienen 1 ó 2 grupos básicos, caracterizándose el procedimiento por el hecho de que se somete a reacción de copulación el tetrazoico de una diamina de fórmula XXV,



10 con un componente de copulación de fórmula XXVI,



y con un componente de copulación de fórmula XXVII,



y porque dicha reacción de copulación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente -10° y la temperatura ambiente.

1

2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DIS Y TRIS-AZOICOS BASICOS..

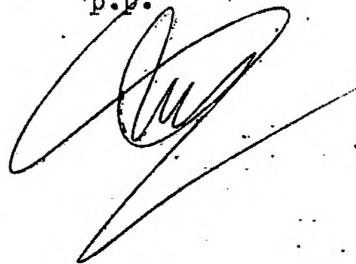
5

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

Madrid, 13 de Marzo de 1978

BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25