



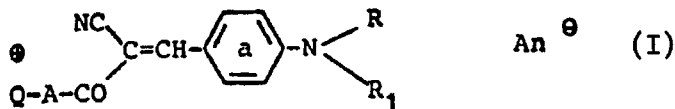
10 ES	11 21	NUMERO <b>468420</b>	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION <b>31 MAR. 1978</b>	
			<b>20 NOV. 1978</b>

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente memoria y según el contenido de la memoria a junta.

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO			62 FECHA	63 PAIS
P 27 14 653.8			1 de Abril de 1977	República Federal Alemana
67 FECHA DE PUBLICIDAD	68 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B/D06P	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
64 TITULO DE LA INVENCION  PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES ESTIRILICOS CATIONICOS				
70 SOLICITANTE (S)  BAYER AKTIENGESELLSCHAFT				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE  Leverkusen- Bayerwerk República Federal Alemana				
72 INVENTOR (ES)  Hermann Beecken				
73 TITULAR (ES)				
74 REPRESENTANTE  GOMEZ - ACEBO				

Objeto de la presente invención son colorantes estirílicos de fórmula general



donde  $\text{Q}^\oplus$  significa un agrupación que lleva un átomo de nitrógeno cuaternario ó terciario protonizado y

A significa un miembro puente, como mínimo uno de los restos

R y  $\text{R}_1$  significa un anillo carboácíclico ó heterocíclico, enlazado a través de un miembro de enlace al átomo de nitrógeno, de 5 ó 6 miembros, ó con la posición o del anillo a forma un heterocíclico

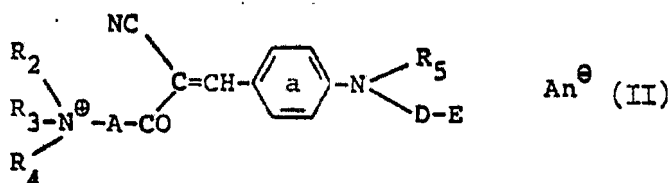
de éstos, y el segundo resto también puede estar por alquilo ó alqueno ó

R y  $\text{R}_1$  junto con el átomo de nitrógeno, al cual están enlazados, forman un anillo de 5 ó 6 miembros y

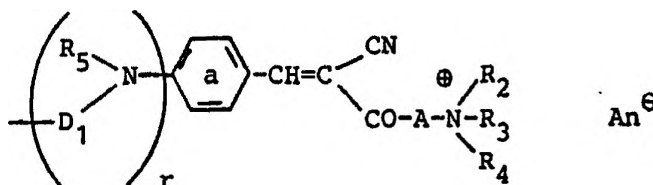
$\text{An}^\ominus$  significa un anión y

el anillo a y los sustituyentes cíclicos y acíclicos pueden llevar restos no iónicos, así como su obtención y utilización para teñir, especialmente para teñir en masa, rotular y estampar papel y para teñir, teñir en masa y estampar fibras sintéticas, especialmente de poliacrilonitrilo y sus copolímeros, poliésteres ácidamente modificados ó poliamidas y de mezclas de éstas fibras con otras fibras.

Colorantes de fórmula (I) preferentes son aquellos de fórmula



- donde
- $R_2$  significa alquilo, arilo, aralquilo ó cicloalquilo,
- $R_3$  significa hidrógeno ó alquilo y
- $R_4$  significa alquilo ó
- 5  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados forman un anillo de 5 ó 6 miembros ó
- $R_3$  y  $R_4$  junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados, forman un anillo de 5 a 7 miembros,
- 10  $R_5$  significa alquilo ó -D-E, con la posición o del anillo a y el átomo de nitrógeno al cual están enlazados un anillo de 5 ó de 6 miembros en caso dado anillado a benceno, ó junto con -D-E y el átomo de nitrógeno forman un anillo de 5 a 6 miembros,
- A significa un miembro puente,
- 15 D significa un enlace directo ó un miembro puente y
- E significa un anillo carbocíclico ó heterocíclico de 5 ó 6 miembros ó
- D-E con la posición o del anillo a y el átomo de nitrógeno al cual está D enlazado, un anillo de 5 ó 6 miembros, en caso dado anillado a benceno, ó en caso de que  $R_5$  forme un anillo en la posición o del anillo a, alquilo ó
- 20 -D-E significa un resto de fórmula



donde

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  tienen los significados anteriormente indicados, pe-

ro sin embargo son independientes éstos,

$D_1$  significa un miembro puente y  
 $r$  es 0 ó 1 y en el caso de  $r = 0$ , las posiciones o de los  
 dos anillos a pueden estar enlazadas entre sí por un  
 5 enlace directo ó a través de un átomo de oxígeno ó de  
 azufre y, cuando  $r = 1$ , los restos  $R_5$  pueden formar junto  
 con los dos átomos de nitrógeno, al cual están enlazados,  
 y el miembro puente  $D_1$  un anillo piperacino en caso  
 dado sustituido por alquilo,

10  $An^{\ominus}$  significa un anión y  
 pudiendo llevar el anillo a y los sustituyentes cíclicos y acíclicos  
 restos no iónicos.

Alquilo está especialmente por  $C_1-C_4$ -alquilo.

Bajo sustituyentes no iónicos de los grupos alquilo, en los coloran-  
 15 tes (I) y (II) se entienden, por ejemplo, halógeno,  $C_1-C_4$ -alcoxi,  
 feniloxi, benciloxi, benzoiloxi,  $C_1-C_4$ -alquilsulfonilamino, benceno-  
 sulfonilamino, toluenosulfonilamino,  $C_1-C_4$ -alquilcarbonilamino,  
 ciano ó  $C_1-C_4$ -alcoxycarbonilo.

Alquenilo está especialmente por  $C_3-C_5$ -alquenilo.

20 Grupos aralquilo preferentes son bencilo,  $\alpha$  - ó  $\beta$ -feniletilo, gru-  
 pos arilo preferentes son fenilo ó naftilo. Los núcleos fenilo de  
 éstos restos pueden estar sustituidos, por ejemplo, por halógeno,  
 $C_1-C_4$ -alquilo ó  $C_1-C_4$ -alcoxi.

Restos cicloalquilo preferentes son ciclopentilo  
 25 y ciclohexilo, en caso dado sustituidos por  $C_1-C_4$ -alquilo.

Sustituyentes no iónicos del anillo a son, por  
 ejemplo,  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_1-C_4$ -alcoxi ó halógeno.

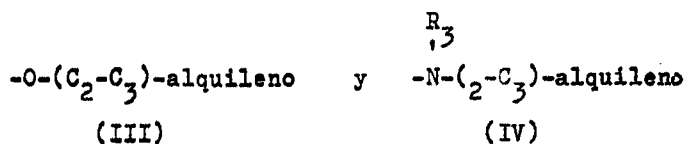
Bajo halógeno se entiende fluor, cloro ó bromo,  
 especialmente cloro.

30  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  pueden formar, por ejemplo, junto con

el átomo de nitrógeno un anillo piridina ó imidazol en caso dado sustituido por  $C_1-C_4$ -alquilo y  $R_3$  y  $R_4$ , junto con el átomo de nitrógeno un anillo pirrolidino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, piperacino ó hexametenimino, en caso dado sustituido por restos  $C_1-C_4$ -alquilo.

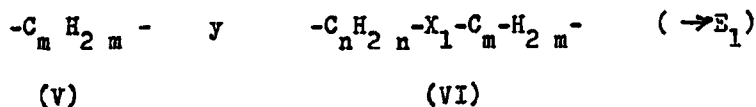
$R_5$  puede junto con el átomo de nitrógeno y el anillo a, estar cerrado a un anillo, por ejemplo, a un sistema de 2,3-dihidroindol, 1,2,3,4-tetrahidroquinolina ó 2,3-dihidroxibenzo-xacina-(1,4), que adicionalmente puede estar sustituido en el anillo heterocíclico por 1-4 restos de  $C_1-C_4$ -alquilo ó un resto fenilo ó también por anillación a benceno formar un anillo carbazólico, fenoxacínico ó fenotiacínico.

A significa especialmente los miembros puente



donde los heteroátomos están enlazados con el grupo CO y la cadena  $C_2$ - hasta  $C_3$ -alquileo puede estar sustituida. Sustituyentes preferentes son fenilo y p-tolilo ó restos  $C_1$ - hasta  $C_4$ -alquilo, a su vez, pueden estar ulteriormente sustituidos por  $C_1$ - hasta  $C_4$ -alcoxi,  $C_1-C_4$ -alquilcarboniloxi, fenilo, fenoxi, benzoxi, feniletoxi, benzoiloxi ó aliloxi.

D está, por ejemplo, cuando E representa un sistema de anillo isocíclico  $E_1$ , por enlaces de fórmulas

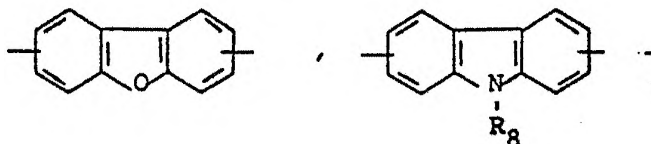
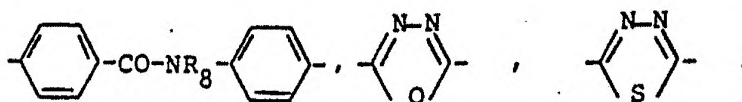
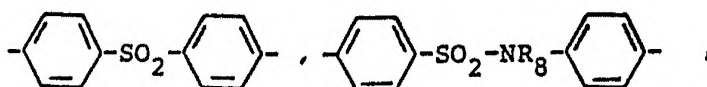
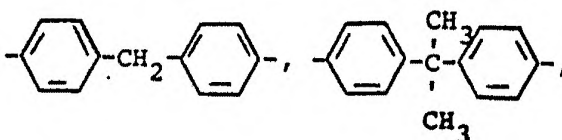
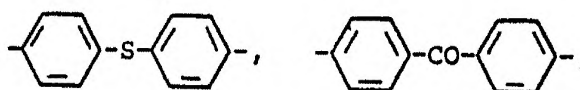
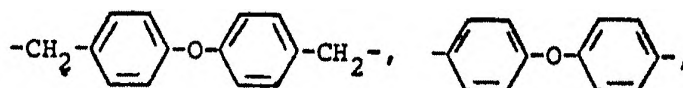


y cuando E simboliza un sistema de anillo heterocíclico  $E_2$  por los



aromático ó heterocíclico, usual en la química de los colorantes estilílicos que por ejemplo, tiene la siguiente estructura:

$C_w H_{2w}$ , donde w representa 2 - 10, vinileno, cicloalquileno, preferentemente 1,3- ó 1,4-ciclohexileno, cicloalcandialquileno, especialmente ciclohexan-1,2-, -1,3- y -1,4-dimetileno u o-, m- y p-xilileno, o-fenileno, en caso dado sustituido por  $C_1$ - hasta  $C_2$ -alquilo,  $C_1$ - hasta  $C_2$ -alcoxi ó halógeno, preferentemente cloro, y especialmente m- ó p-fenileno, 4,4'-difenileno, en caso dado sustituido por metilo, metoxi ó cloro, 1,2-, 1,4- ó 1,5-naftileno, y agrupaciones en caso dado sustituidas por metilo, etilo ó cloro, de la clase

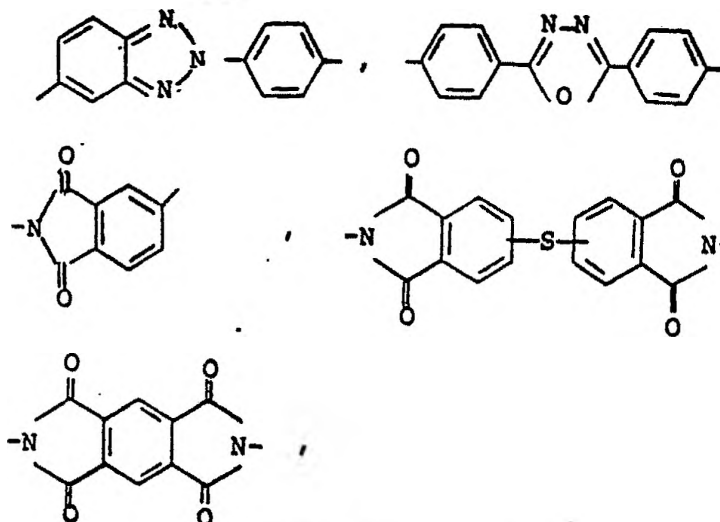


5

10

15

donde  $R_3$  significa H, metilo, etilo,



y similares.

Restos E cíclicos preferentes pertenecen a la serie benceno, naftaleno, ciclohexano, dibenzofurano, benzoxazol, benzimidazol, benzotiazol, succinimida, maleinimida, ftalimida ó sulfobenzimida. Estos anillos pueden estar sustituidos por restos no iónicos, tales como por ejemplo,  $C_1$ - hasta  $C_{10}$ -alquilo,  $C_1$ - hasta  $C_6$ -alcoxi,  $C_1$ - hasta  $C_4$ -alcoxycarbonilo,  $C_1$ - hasta  $C_4$ -alquilcarboniloxi, ciclohexilo, ciclopentilo, biciclo(2,2,1)hept-2-ilo, benzoxazolilo-(2), benzimidazolilo-(2), benzotiazolilo-(2), benzotriazolilo-(2), fenilo, fenoxi, fenilmercapto, fenilsulfonilo, fenilsulfamido, fenilamidossulfonilo, benzoilo, bencilo, benzoiloxi, benzoxi, feniletilo, 2-fenilisopropilo, benzoilamino,  $C_1$ - hasta  $C_4$ -alquilcarbonilamino y fenilcarbamoilo.

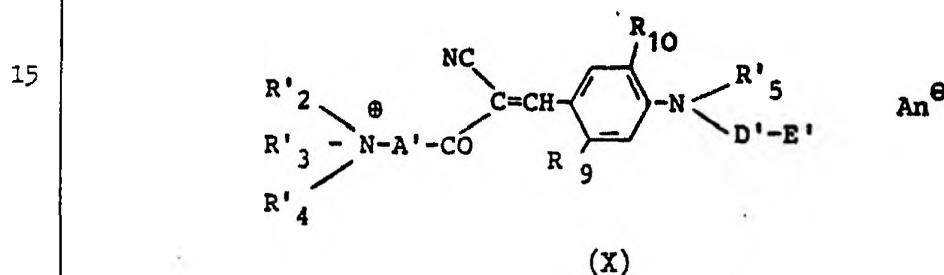
Como restos aniónicos  $An^{\ominus}$  entran en consideración los aniones inorgánicos y orgánicos usuales para los colorantes catiónicos (véanse, por ejemplo, las publicaciones alemanas DOS 2 128 326, páginas 5 - 7, y 2 500 816, páginas 4 - 6). Tienen prefe-

rencia los aniones incoloros que le dán al colorante en cuestión las propiedades de solubilidad deseadas para el proceso de teñido previsto.

5 El anión está en la mayoría de los casos dado por el procedimiento de obtención y la purificación eventualmente efectuada en los compuestos catiónicos. Por lo general se presentan los colorantes como haluros, especialmente cloruros ó bromuros ó como metosulfatos, etosulfatos, sulfatos, nitratos, clorocincatos, benceno- ó toluenosulfonatos, naftalensulfonatos ó como acetatos.

10 Estos aniones se pueden intercambiar en forma conocida por otros. También cuenta aquí la posibilidad de la precipitación de los cationes de colorante con aniones incoloros que los hagan difícilmente solubles ó con aniones de colorante.

Tienen preferencia los colorantes de fórmula



donde

$R'_2$  significa  $C_1-C_4$ -alquilo, bencilo, en caso dado sustituido por 1 - 2 grupos de cloro,  $C_1-C_4$ -alquilo ó  $C_1-C_4$ -alcoxi,  $\alpha$ - ó  $\beta$ -feniletilo, ciclopentilo ó ciclohexilo,

20 en caso dado sustituido por 1 - 2 grupos  $C_1-C_4$ -alquilo,

$R'_3$  significa hidrógeno ó  $C_1-C_4$ -alquilo y

$R'_4$  significa  $C_1-C_4$ -alquilo ó

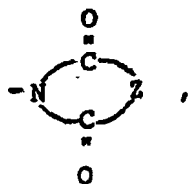
$R'_2$ ,  $R'_3$  y  $R'_4$  junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados forman un anillo imidazol ó piridina en caso dado

		sustituido por 1 ó 2 grupos C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alquilo ó
	R' <sub>3</sub> y R' <sub>4</sub>	juntos con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados forman un anillo piperidina, pirrolidina, morfolina, piperacina ó hexametenimina, en caso dado
5		sustituidos por 1 - 4 grupos de C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alquilo,
	R' <sub>5</sub>	significa C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alquilo, fenilo, en caso dado sustituido por 1 - 2 grupos cloro, ciano, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alquilo, ó C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alcoxi, bencilo, α - ó β-feniletilo,
	R <sub>9</sub>	significa hidrógeno, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alquilo, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alcoxi ó
10		cloro,
	R <sub>10</sub>	significa hidrógeno, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alcoxi ó
	R' <sub>5</sub> y R <sub>10</sub>	junto con el anillo bencénico y el átomo de nitrógeno al cual está enlazado R' <sub>5</sub> son componentes de un sistema de anillo de indolina, tetrahydroquinolina ó 2,3-dihidro-benzoxacina-(1,4), en caso dado
15		sustituido en el heterociclo por 1 - 4 grupos de C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alquilo ó un resto fenilo ó de un sistema de carbazol, fenoxacina ó fenotiacina, en caso dado sustituido por 1 - 2 restos C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alquilo ó
	R' <sub>5</sub>	junto con -D'-E' y el átomo de nitrógeno forman un anillo pirrolidino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tiomorfolino-S-dióxido ó piperacino, en caso
20		dado sustituido por 1 - 2 grupos C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alquilo,
	A'	significa un miembro puente de fórmula
25		$\begin{array}{ccc} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- & \text{ó} & -(\text{CH}_2)_2-\text{NH}- \\   & &   \\ \text{R}_{11} & & \text{2 ó 3} \end{array}$
	R <sub>11</sub>	significa hidrógeno, C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -alquilo ó fenilo, en caso dado sustituido por 1 - 2 grupos cloro, ó C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -al-

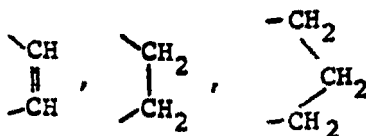
quilo,

D' significa un enlace directo ó un miembro puente de fórmulas (V), (VI), (VII) y (VIII) y

5 E' significa un resto fenilo, en caso dado sustituido por 1 - 4 grupos  $C_1-C_2$ -alquilo, 1 - 2 grupos  $C_3-C_7$ -alquilo,  $C_1-C_4$ -alcoxi ó ciclopentilo, 1 - 5 cloros ó por un resto de la serie  $C_8-C_{12}$ -alquilo,  $C_1-C_4$ -alcoxicarbonilo,  $C_1-C_4$ -alquilcarboniloxi,  $C_1-C_4$ -alquilcarbonilamino, fenilo, fenoxi, fenilazo, fenilmercapto, fenilsulfonilo, fenilsulfamido, benzoilo, benzoiloxi, bencilo, benzoxi, feniletilo, 2-fenilisopropilo, bencilamino, fenilcarbamoilo, fenilsulfamoilo, ciclohexilo, biciclo(2,2,1)-hept-2-ilo, benzoxazol-2-ilo, benzimidazol-2-ilo, benzotiazol-2-ilo, ó benzotriazol-2-ilo, un resto ciclopentilo ó ciclohexilo, en caso dado sustituido con 1 - 2 grupos  $C_1-C_4$ -alquilo, un grupo  $\alpha$  - ó  $\beta$ -naftilo, en caso dado sustituido por 15 1 - 3 grupos  $C_1-C_2$ -alquilo- 1 - 2 grupos  $C_3-C_8$ -alquilo,  $C_1-C_4$ -alcoxi, cicpentilo ó cloro, ó un resto de la serie  $C_1-C_4$ -alcoxicarbonilo,  $C_1-C_4$ -alquilcarboniloxi,  $C_1-C_4$ -alquilcarbonilamino, benzoilamino, 20 benzoiloxi, benzoxi, fenoxi, benzoilo, fenilo, bencilo, benzoxazol-2-ilo, benzimidazol-2-ilo, benzotiazol-2-ilo, benzotriazol-2-ilo ó 2-fenilisopropilo, un sistema de anillo dibenzofurano, dibenzotiofeno, benzo- 25 xazol-2-ilo, benzotiazol-2-ilo ó benzimidazol-2-ilo, en caso dado sustituido por  $C_1-C_2$ -alquilo,  $C_1-C_2$ -alcoxi ó cloro ó un resto de fórmula



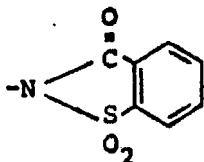
donde Z significa



ó



ó un anillo de la estructura



5

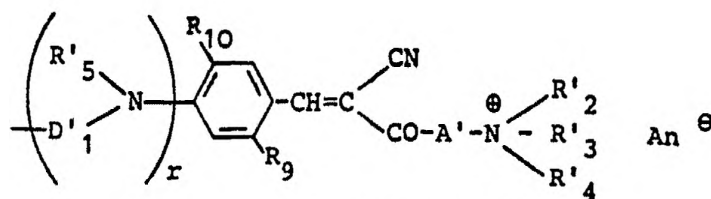
que en caso dado están sustituidos por 1 - 2 restos  $C_1-C_2$ -alquilo, en el resto fenilo también por 1 - 2 átomos de cloro,

-D'-E'- en el caso de que  $R'_5$  y  $R'_{10}$  estén cerrados entre sí a un anillo, además significan  $C_1-C_4$ -alquilo ó

10

-D'-E' significa una cadena  $C_2-C_3$ -alquileno, en caso dado sustituida por 1 - 3 grupos metilo, que une el átomo de nitrógeno y la posición o' del anillo 1,4-fenileno a un sistema de anillo indolino ó tetrahydroquinolino, ó

-D'-E' significa un resto de fórmula



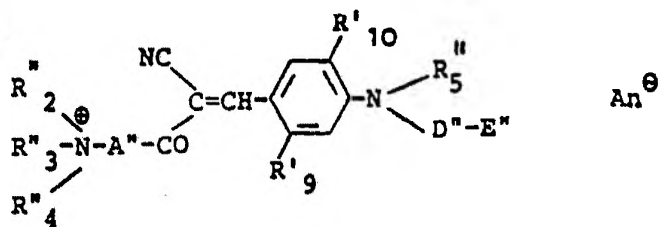
donde

$R'_2$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  y  $A'$  independientemente de la segunda parte de la molécula cromófora que enlaza en  $D'_1$  tienen los significados anteriormente indicados,

$r$  representa 0 ó 1 y los dos restos  $R_{10}$ , en el caso de  $r = 0$ , juntos forman un enlace directo, un puente oxígeno ó un puente azufre y los dos restos  $R'_5$ , en el caso de  $r = 1$ , forman con los dos átomos de nitrógeno al cual están enlazados y el miembro puente  $D'_1$  juntos un anillo piperacino,  $D'_1$  significa un o-, m- ó p-xilileno, en caso dado sustituido por 1 - 2 cloros, ó un miembro puente de fórmula (IX) y  $An^{\ominus}$  significa un anión y donde

los restos alquilo anteriormente mencionados pueden estar sustituidos por 1 - 2 grupos cloro, ciano,  $C_1-C_4$ -alcoxi, fenoxi, naftoxi, benzoiloxi, aliloxi,  $C_1-C_4$ -alquilcarboniloxi, ó  $C_1-C_4$ -alcoxycarbonilo, donde los grupos fenilo, a su vez, pueden estar sustituidos por 1 - 2 grupos cloro, ciano,  $C_1-C_4$ -alquilo ó  $C_1-C_4$ -alcoxi.

Colorantes especialmente preferentes corresponden a la fórmula



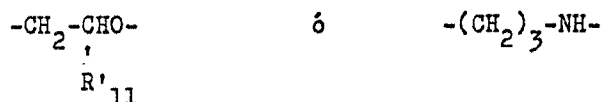
(XI)

donde

- $R''_2$  significa metilo, etilo, bencilo, en caso dado sustituido por cloro ó metilo,  $\beta$ -feniletilo, 2-benzoxietilo ó 2-fenoxietilo ó ciclohexilo,
- 5  $R''_3$  significa metilo ó etilo y  
 $R''_4$  significa metilo ó etilo, ó
- $R''_2$ ,  $R''_3$  y  $R''_4$  junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados forman un anillo piridino en caso dado sustituido por 1 - 2 restos metilo ó etilo ó
- 10  $R''_3$  y  $R''_4$  junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados forman un anillo piperidino, pirrolidino, morfolino, ó piperacino, en caso dado N-etilado ó N-metilado,
- $R''_5$  significa  $C_1-C_4$ -alquilo, en caso dado sustituido por cloro, ciano, acetoxi, fenilo, benzoxi, benzoiloxi ó fenoxi ó
- 15 un resto fenilo, donde los núcleos fenilo pueden estar sustituidos por un átomo de cloro ó un resto metilo ó etilo,
- $R'_9$  significa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, etoxi ó cloro y
- 20  $R'_{10}$  significa hidrógeno, metoxi ó etoxi ó
- $R''_5$  y  $R'_{10}$  junto con el átomo de nitrógeno y el núcleo bencénico al cual están enlazados forman un sistema de anillo indolino

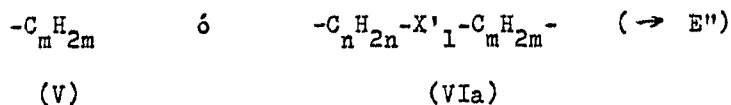
ó tetrahydroquinolino, en caso dado sustituido en el heterociclo por 1 - 3 grupos metilo, ó un anillo carbazol, fenoxacino ó fenotiacino, en caso dado sustituido por 1 - 2 grupos metilo,

5 A" significa un miembro puente de fórmula



y

R'<sub>11</sub> significa hidrógeno, metilo, etilo, fenilo, p-tolilo ó metilo, sustituido por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, fenoxi, benzoxi, feniletoxi, aliloxi, benzoiloxi ó acetoxi, cuando E" representa un sistema de anillo isocíclico  
10 D" significa los miembros puente

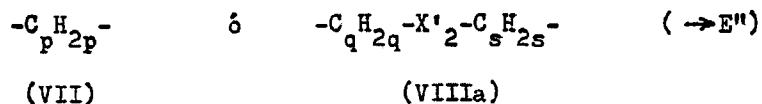


donde

15 m representa 0 - 4, n representa 2 - 4 y en el caso de que X'<sub>1</sub> enlace con una función CO ó SO<sub>2</sub> a C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, también puede ser igual a 1 y

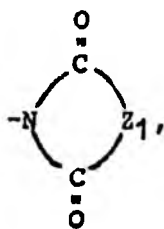
X'<sub>1</sub> significa O, S, SO<sub>2</sub>, COO, OCO, NR'<sub>6</sub>-CO, CO-NR'<sub>6</sub>, NR'<sub>6</sub>-SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>-NR'<sub>6</sub>, N-CO-CH<sub>3</sub>, NH-CO-NH, O-CO-NH, O-CO-CH<sub>2</sub>-O ó OCPCH<sub>2</sub>S donde  
20

R'<sub>6</sub> significa H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ó bencilo, y cuando E" representa un sistema de anillo heterocíclico, los miembros puente

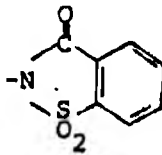


donde

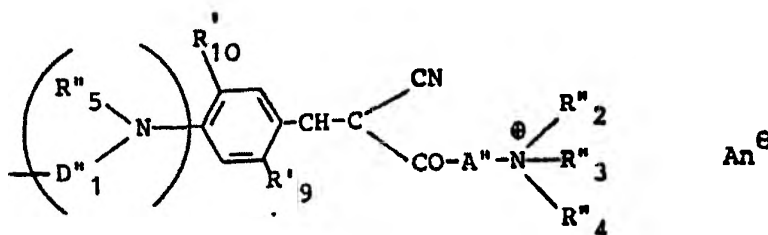
p representa 1 - 4, q representa 2 - 4 y, en el caso que  
 X'<sub>2</sub> enlace con una función CO ó SO<sub>2</sub> a C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>, también  
 5 puede ser igual a 1, s representa 0 - 4 y X'<sub>2</sub> significa  
 O, S, NR'<sub>6</sub>SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>-NR'<sub>6</sub>, COO, OCO, NHCO ó CONH y  
 E'' significa un resto fenilo en caso dado sustituido por 1 - 4  
 restos metilo, 1 - 2 restos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi,  
 1 - 5 restos cloro, ó por un resto de la serie ciclo-  
 10 pentilo, ciclohexilo, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxicarbonilo,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarboniloxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonilamino,  
 fenilo, fenoxi, fenilsulfonilo, fenilsulfamido, benzoilo,  
 benzoiloxi, bencilo, benzoxi, feniletilo, 2-fenilisopropi-  
 lo, benzamido, fenilcarbamoilo, fenilsulfamoilo, benzo-  
 15 xazol-2-ilo, benzimidazol-2-ilo, benzotiazol-2-ilo, ó  
 benzotriazol-2-ilo, un resto ciclohexilo, en caso dado  
 sustituido por 1 metilo, un grupo α- ó β-naftilo, en  
 caso dado sustituido por 1 - 2 restos metilo, etilo,  
 metoxi, etoxi ó cloro ó por un resto de la serie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
 20 alcoxicarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-  
 carbonilamino, benzoilamino, benzoiloxi, benzoxi, benzoilo,  
 bencilo ó benzoxazol-2-ilo, un sistema de anillo dibenzo-  
 furano, benzoxazol-2-ilo, benzotiazol-2-ilo ó benzimidazol-  
 2-ilo en caso dado sustituido por 1 - 2 restos metilo,  
 25 etilo, metoxi, etoxi ó cloro ó un anillo heterocíclico  
 enlazado al miembro puente D'' = C<sub>p</sub>H<sub>2p</sub> de fórmula



donde  $Z_1$  significa  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  u o-fenileno  
ó de fórmula



- 5 cuyos núcleos o-fenileno están en caso dado sustituidos por 1 - 2  
restos  $\text{C}_1-\text{C}_2$ -alquilo ó átomos de cloro,  
-D''-E'' en el caso de que  $\text{R}''_5$  y  $\text{R}''_{10}$  estén cerrados a un anillo,  
además significan  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -alquilo,  $\text{C}_1-\text{C}_2$ -alcoxi-  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -  
alquilo cianetilo,  $\text{C}_1-\text{C}_2$ -alcoxycarbonilo- $\text{C}_2-\text{C}_3$ -alquilo  
10 y cloro- $\text{C}_1-\text{C}_3$ -alquilo ó  
-D''-E'' significa una cadena etileno ó propileno que une el  
átomo de nitrógeno y la posición o' del anillo 1,4-  
fenileno a un sistema de anillo indolino ó tetrahidro-  
quinolino ó  
15 -D''-E'' significa el resto de fórmula

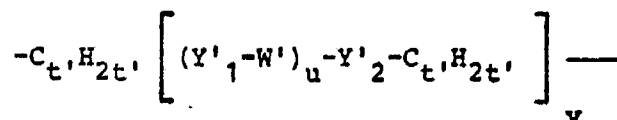


donde

$\text{R}''_2$ ,  $\text{R}''_3$ ,  $\text{R}''_4$ ,  $\text{An}^-$ ,  $\text{A}''$ ,  $\text{R}''_5$ ,  $\text{R}'_9$  y  $\text{R}'_{10}$  tienen los significados men-  
cionados bajo la segunda parte de la molécula cromófora que enlaza

en  $D''_1$  (fórmula XI),  $r$  representa 0 ó 1 y los dos restos  $R'_{10}$ , en el caso de que  $r$  sea 0, forman juntos un enlace directo, un puente oxígeno ó azufre y los dos restos  $R''_5$ , en caso de que  $r$  sea 1, forman con los dos átomos de nitrógeno al cual están enlazados y el miembro puente  $D''_1$  juntos un anillo piperacino, en caso dado sustituido por metilo ó etilo.

$D''_1$  significa o-, m- ó p-xilileno, en caso dado sustituido por 1 - 2 átomos de cloro ó un puente de fórmula



10 donde

u y v significa 0 ó 1,

$t'$  es 2 ó 3 y, en el caso de que la  $Y'_1$  ó  $Y'_2$  enlazada con  $C_t, H_{2t}$ , lo haga con un grupo CO ó  $SO_2$ , también  $t'$  puede ser 1,

15  $Y'_1$  e  $Y'_2$  independientes entre sí, significan O, S, COO, OCO,  $NR'_6$ -CO, CO- $NR'_6$ ,  $NR'_6$ - $SO_2$ ,  $SO_2$ - $NR'_6$ , OCO-NH, NH-COO, O- $CH_2$ -COO, O-CO- $CH_2$ -O y

$Y'_2$  en el caso de que u sea 0, también está por las agrupaciones S-S, O-CO-O,  $NR'_6$ ,  $NR'_6$ -CO- $NR'_6$ , CO- $NR'_6$ -CO, ó  $NR'_6$ - $SO_2$ - $NR'_6$ , donde  $R'_6$  significa H,  $CH_3$  ó  $C_2H_5$  y

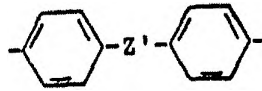
20

$W'$  significa un elemento de enlace alifático, cicloalifático, aromático ó heterocíclico, que preferentemente muestra una de las estructuras siguientes:

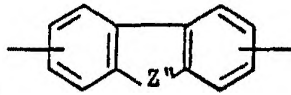
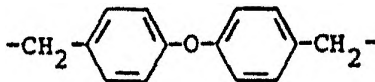
25

$C_w, H_{2w}$ , donde  $w'$  es 2 - 8, vinileno, 1,3- ó 1,4-ciclohexandimetileno, m- ó p-xilileno, m- ó p-fenileno, en caso dado sustituido por 1 - 2 átomos de cloro  $C_1$ - $C_2$ -alquilo ó  $C_1$ - $C_2$ -alcoxi, ó 1,4- ó 1,5-naftileno, puentes

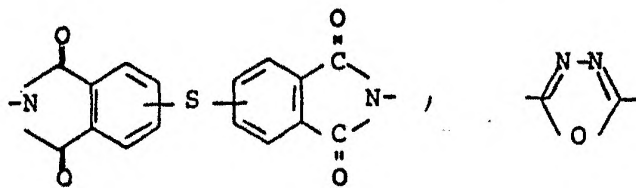
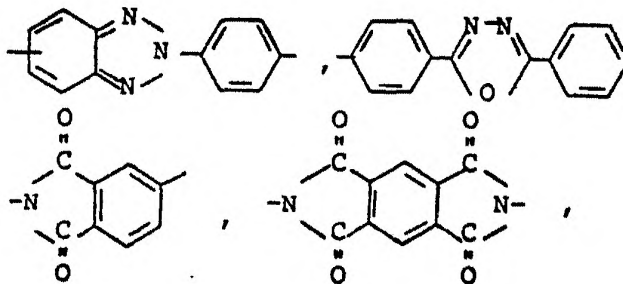
en caso dado sustituidos por 1 - 4 restos metilo, etilo, metoxi ó cloro de las siguientes estructuras



5 donde Z' significa un enlace directo, O, S, SO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>-NR'<sub>6</sub> ó CO-NR'<sub>6</sub>

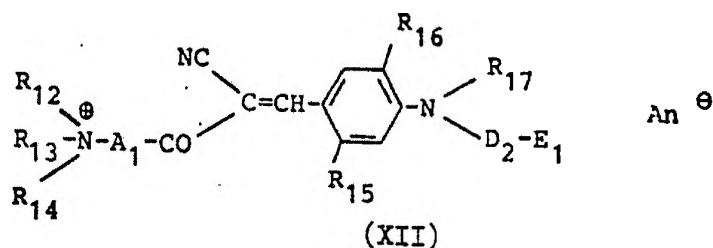


donde Z'' es O ó NR'<sub>6</sub>



10 A los más valiosos entre los colorantes de fórmula (XI) pertenecen

(1) Los colorantes de fórmula general



donde

$R_{12}$  significa un resto metilo, etilo, ciclohexilo, bencilo,  $\beta$ -feniletilo ó  $\beta$ -fenoxietilo,

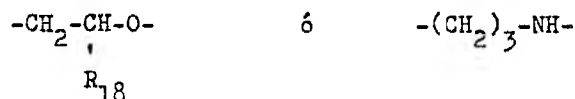
5  $R_{13}$  significa un resto metilo ó etilo y


$R_{14}$  significa un resto metilo ó etilo ó

$R_{12}$ ,  $R_{13}$  y  $R_{14}$  junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados forman un resto piridino ó picolino ó

10  $R_{13}$  y  $R_{14}$  junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados forman un resto pirrolidino, piperidino ó morfolino,

$A_1$  significa un miembro puente que enlaza el heteroátomo al grupo CO de fórmula



15 donde  $R_{18}$  significa H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$ ,  $\text{CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{-O-alilo}$  ó  $\text{CH}_2\text{-O-}$    $b$  donde  $b$  significa H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,

$R_{15}$  significa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi ó etoxi,

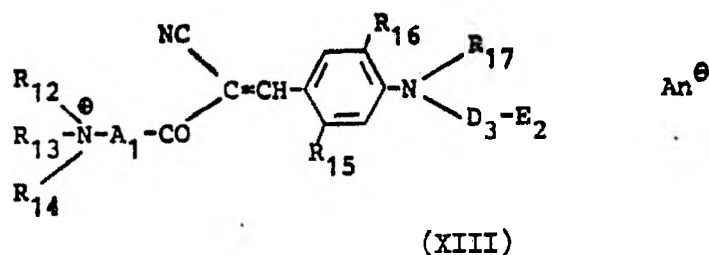
$R_{16}$  significa hidrógeno, metoxi ó etoxi,

20  $R_{17}$  significa fenilo ó un resto  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$  en caso

- dado sustituido por cloro, ciano, fenilo, fenoxi, benzo-  
xi, benzoiloxi ó acetoxi, donde los núcleos fenilo  
pueden estar adicionalmente sustituidos por un cloro  
ó metilo,
- 5  $D_2$  significa un enlace directo ó un miembro puente de  
fórmula  $CH_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_2-CH(CH_3)$ ,  $(CH_2)_3$ ,  $CH_2CH(C_2H_5)$ ,  
 $CH_2-CH(C_6H_5)$ ,  $C_2H_4-X_3-(CH_2)_0$  ó 1,  
 $CH_2-CH-X_3-(CH_2)_0$  ó 1  
 $CH_3$
- 10 donde  $X_3$  significa los heteroátomos ó bien las agru-  
paciones O, S, COO, OCO, CO-NR<sub>19</sub>, NR<sub>19</sub>-CO, SO<sub>2</sub>-NR<sub>19</sub>,  
NR<sub>19</sub>-SO<sub>2</sub> (donde R<sub>19</sub> significa H, CH<sub>3</sub> ó C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), OCONH,  
O-CO-CH<sub>2</sub>-S ó OCO-CH<sub>2</sub>-O y E<sub>1</sub> está enlazado con X<sub>3</sub> ó  
bien (CH<sub>2</sub>) y
- 15  $E_1$  significa un resto fenilo, en caso dado sustituido por  
1 - 2 restos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo ó C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, 1 - 5 cloro  
ó por un resto de la serie ciclopentilo, ciclohexilo,  
C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxycarbonilo, fenilo, fenoxi,  
fenilsulfonilo, fenilsulfamido, fenilsulfamilo, benzo-  
20 ilo, bencilo, 2-fenilisopropilo, benzoxi, benzamido,  
fenilcarbamoilo, benzoxazol-2-ilo, benzotiazol-2-ilo,  
ó benzotriazol-2-ilo, resto ciclohexilo, en caso dado  
sustituido por un metilo, un grupo  $\alpha$  - ó  $\beta$ -naftilo,  
en caso dado sustituido por 1 - 2 restos metilo, etilo,  
25 metoxi, etoxi ó cloro ó por un resto de la serie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
alcoxycarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarboniloxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-  
carbonilamino, benzoilamino, benzoiloxi, benzoxi,  
benzoilo ó bencilo, ó un anillo dibenzofurano en caso  
dado sustituido por 1 - 2 restos metilo, etilo ó cloro,  
30 y

$An^{\ominus}$  significa un anión,

(2) Los colorantes de fórmula general



5 donde  $An^{\ominus}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $A_1$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  y  $R_{17}$  tienen los significados indicados

$D_3$  significa un miembro puente de fórmula  $C_2H_4$ ,  $CH_2CH(CH_3)$ ,  $(CH_2)_3$ ,  $CH_2CH(C_2H_5)$ ,  $CH_2CH(C_6H_5)$ ,  $C_2H_4X_4(CH_2)_0$  ó 1 ó  $CH_2CH-X_4(CH_2)_0$  ó 1

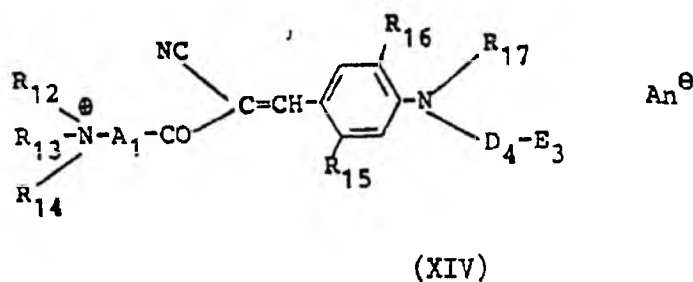
10

donde  $X_4$  significa heteroátomos ó bien las agrupaciones O, S, O-CO, CO-NR<sub>19</sub>, NR<sub>19</sub>-CO, SO<sub>2</sub>-NR<sub>19</sub>, NR<sub>19</sub>-SO<sub>2</sub>, O-CO-CH<sub>2</sub>-O ó O-CO-CH<sub>2</sub>-S y  $E_2$  enlaza con  $X_4$  ó bien (CH<sub>2</sub>) y

15

$E_2$  significa un anillo benzoxazol-2-ilo, benzotiazol-2-ilo, ó benzimidazol-2-ilo, en caso dado sustituido por 1 - 2 restos C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alcoxi ó cloro,

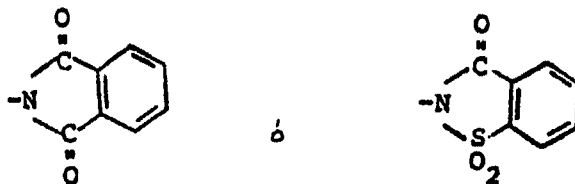
(3) Los colorantes de fórmula general



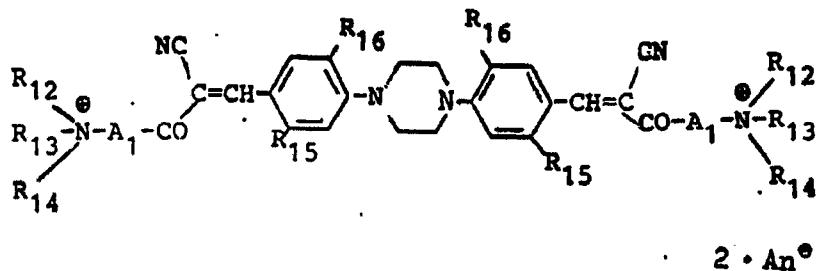
donde  $An^{\ominus}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $A_1$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  y  $R_{17}$  tienen los significados indicados

$D_4$  significa un miembro puente de fórmula  $C_2H_4$ ,  $CH_2-CH$ ,  
 $CH_2-CH$ ,  $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2$  ó  $(CH_2)_3$  y  
 $C_6H_5$

5  $E_3$  representa un sistema de anillo, en caso dado sustituido por 1 - 2 restos metilo ó cloro, de fórmulas



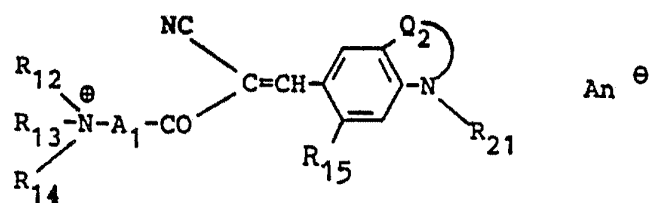
(4) Los colorantes de fórmula general



(XV)

10 donde  $An^{\ominus}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $A_1$ ,  $R_{15}$  y  $R_{16}$  tienen los significados arriba indicados y el anillo piperazino en caso dado contiene enlazado con el carbono dos sustituyentes metilo,

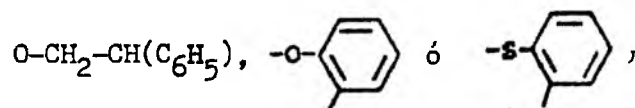
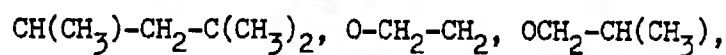
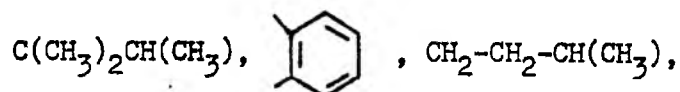
(5) Los colorantes de fórmula general



(XVI)

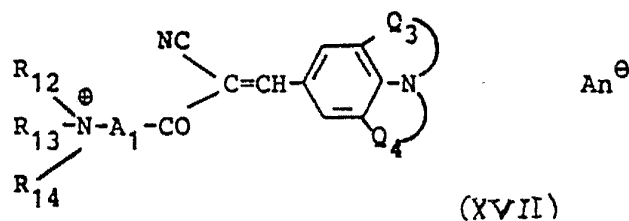
donde  $An^{\ominus}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $A_1$  y  $R_{15}$  tienen los significados arriba indicados

$Q_2$  significa los miembros de cierre de anillo  $CH_2-CH(CH_3)$ ,



$R_{21}$  significa metilo, etilo ó propilo sustituido en caso dado por cloro, ciano, metoxi ó etoxi, ó uno de los restos  $-D_2E_1$ ,  $-D_3E_2$  ó  $-D_4E_3$  donde  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  tienen los significados arriba definidos

(6) Los colorantes de fórmula general



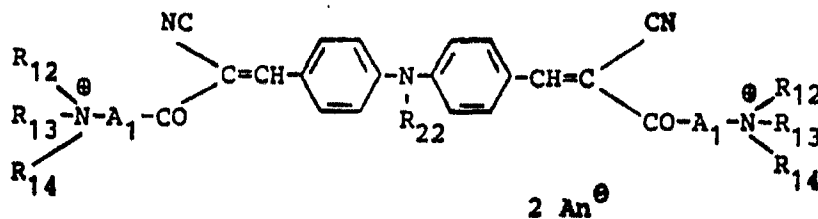
(XVII)

donde  $An^{\ominus}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  y  $A_1$  tienen los significados indicados y

$Q_3$  y  $Q_4$  independientes entre sí, significan los miembros de cierre de anillo  $(CH_2)_2$  ó  $(CH_2)_3$  donde tanto el anillo bencénico como también  $Q_3$  y  $Q_4$  pueden estar en caso dado sustituidos por un grupo metilo,

5

(7) Los colorantes de fórmula general



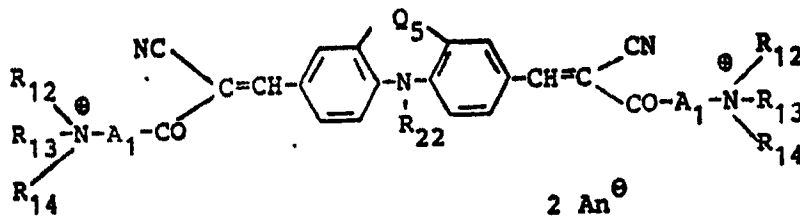
(XVIII)

donde An<sup>⊖</sup>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y A<sub>1</sub> tienen los significados arriba indicados

y

10 R<sub>22</sub> significa un grupo metilo, etilo, bencilo ó β-cloro-etilo.

(8) Los colorantes de fórmula general

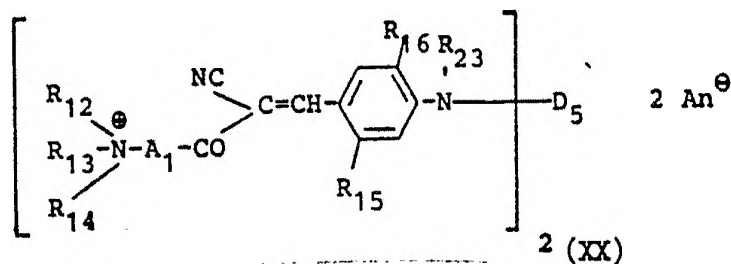


(XIX)

15 donde An<sup>⊖</sup>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, A<sub>1</sub> y R<sub>22</sub> tienen los significados arriba indicados y

Q<sub>5</sub> significa un enlace directo, un puente O ó S.

(9) Los colorantes de fórmula general



donde An<sup>⊖</sup>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, A<sub>1</sub>, R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> tienen los significados arriba indicados

R<sub>23</sub> significa un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, en caso dado sustituido por un grupo acetoxi, ciano, fenilo ó fenoxi y

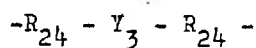
5

D<sub>5</sub> significa (a) un C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alquileno

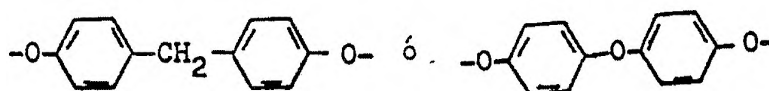
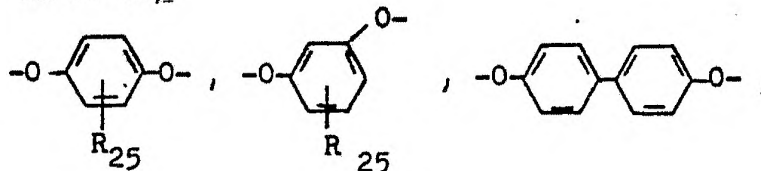
(b) un m- ó p-xilileno

(c) un miembro puente de fórmula

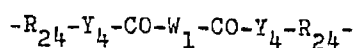
10



donde R<sub>24</sub> significa C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alquileno, Y<sub>3</sub> significa O, S, SS, SO<sub>2</sub>, NR<sub>25</sub> (donde R<sub>25</sub> significa H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) NH-CO-NH,



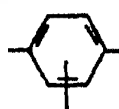
(d) un miembro puente de fórmula



donde  $R_{24}$  tiene el significado indica-

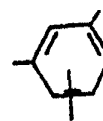
do,  $Y_4$  significa O, NH ó N-CH<sub>3</sub> y

$W_1$  significa C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquileno, -CH=CH-,



$R_{26}$

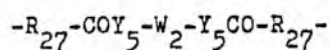
ó



$R_{26}$

(donde  $R_{26}$  significa H, CH<sub>3</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub>)

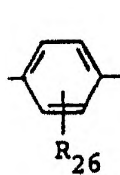
(e) un miembro puente de fórmula



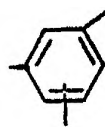
donde  $R_{27}$  significa C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquileno,  $Y_5$  sig-

nifica O, NH ó NCH<sub>3</sub> y  $W_2$  significa C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-

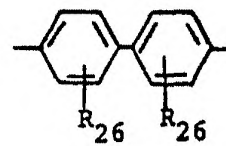
alquileno



$R_{26}$

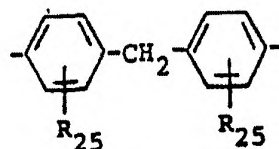


$R_{26}$



$R_{26}$

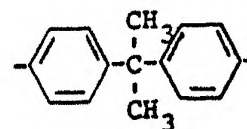
$R_{26}$



$R_{25}$

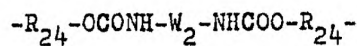
$R_{25}$

ó



ó

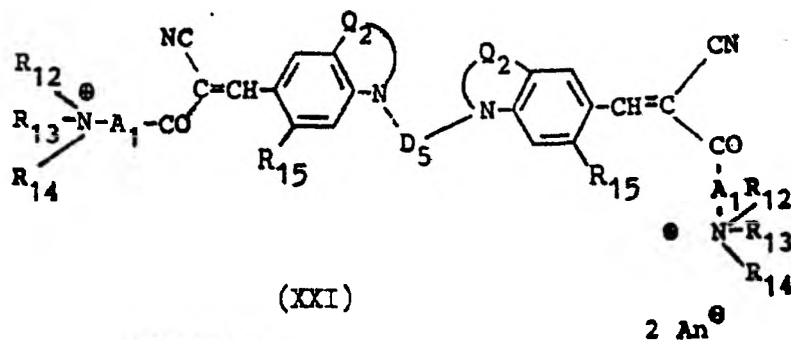
(f) un miembro puente de fórmula



donde  $R_{24}$  y  $W_2$  tienen los significados

anteriormente definidos y

(10) los colorantes de fórmula general

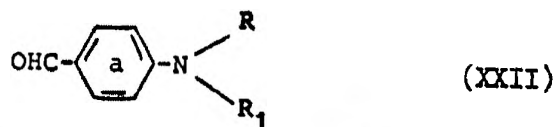


donde An<sup>⊕</sup>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, A<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> y D<sub>5</sub> tienen los significados arriba indicados.

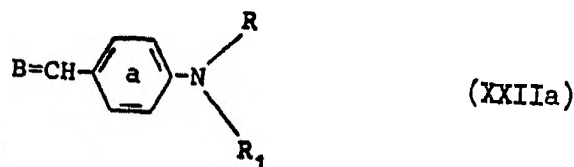
De los colorantes de fórmula (XII) son de destacar a su vez aquellos donde

- 5 R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub> y An<sup>⊕</sup> tienen los significados indicados y  
 R<sub>12</sub> significa metilo, etilo, ciclohexilo ó bencilo,  
 R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> junto con el átomo de nitrógeno significan piridino  
 10 R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> junto con el átomo de nitrógeno significan piperidino,  
 A<sub>1</sub> significa  $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_{18}}{\text{CH}}-\text{O}-$  ó  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$   
 donde R<sub>18</sub> significa H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 15 R<sub>15</sub> significa hidrógeno ó metilo  
 R<sub>16</sub> significa hidrógeno  
 R<sub>17</sub> significa metilo ó etilo,  
 D<sub>2</sub> significa CH<sub>2</sub> ó (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y  
 E<sub>1</sub> significa fenilo, en caso dado sustituido por cloro  
 20 ó metilo.

La obtención de los nuevos colorantes se logra en forma en sí conocida, condensando aldehidos de fórmula



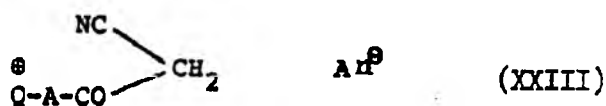
ó sus derivados funcionales de fórmula



donde

- 5 R, R<sub>1</sub> y el anillo a tienen los significados indicados bajo la fórmula (I) y
- B significa NR<sub>28</sub>, donde R<sub>28</sub> significa preferentemente un resto fenilo, sulfofenilo ó carboxifenilo,

- 10 con compuestos metilen-activos de fórmula



donde

- Q<sup>⊕</sup>, A y An<sup>⊖</sup> corresponden a la definición dada bajo la fórmula (I).

- 15 Las condensaciones se efectúan a temperaturas entre 20 y 140°C, preferentemente en la zona de 50 - 110°C en un disolvente orgánico. Como tales son adecuados, por ejemplo, los alcoholes tales como metanol, etanol, los propanoles y butanoles, además el alcohol bencílico, el acetato de etilo, benzoato de metilo, ácido fórmico, ácido acético, anhídrido de ácido acético, dime-
- 20 tilformamida, dimetilacetamida, tetrametilúrea, acetonitrilo, benzo-

nitriilo y otros. Para acelerar la reacción de condensación según Knoevenagel se pueden agregar catalizadores básicos tales como, por ejemplo, trietilamina, piridina, piperidina, N-etilpiperidina, N-metilmorfolina, carbonatos alcalinos, acetatos alcalinos y acetatos de bases de nitrógeno inorgánicas u orgánicas, tales como por ejemplo, acetato amónico ó acetato de piridina.

Los aldehidos de fórmula (XXII) son en la mayoría de los casos conocidos ó se pueden obtener según métodos usuales sometiendo las aminas aromáticas terciarias correspondientes a la formilación empleandose para ello especialmente las reacciones según Vilsmeier y Haak ó según Duff (Journal of the Chemical Society (London) 1952, páginas 1159-1164, ventajosamente en la ejecución según la patente alemana 1 206 879). En casos especiales se preparan los bisaldehidos (XXII) ventajosamente por enlace de dos moléculas de N-hidroxiálquil-4-aminobenzaldehido mediante compuestos bifuncionales, por ejemplo, mediante cloruros de ácido dicarboxílico ó diisocianatos. Para la obtención de los N-hidroxiálquil-4-aminobenzaldehidos necesarios se ha acreditado el procedimiento indicado en la patente US 2 583 551 (Ejemplo 17) que conduce a las correspondientes aldíminas de fórmula (XXIIa).

Aldehidos (XXII) adecuados se emplean entre otros en las siguientes publicaciones de patente, DAS y DOS, su obtención se ha descrito frecuentemente:

		2 583 551,	2 766 233,
25	Patentes US	3 240 783,	3 247 211,
		3 349 098,	3 386 491,
		3 453 280,	3 453 270,
		3 483 218,	3 504 010,
		3 553 245,	3 595 863,
		3 597 434,	
		3 631 049,	3 635 957,
		3 728 374,	
		3 756 778,	3 844 715,
		3 855 215,	
		3 869 495,	3 891 691,
		3 909 198,	
		3 927 063,	3 948 938,

Publicaciones alemanas DAS 1 067 156, 1 245 005, 1 569 686,  
1 813 363

Publicaciones alemanas DOS

	1 569 678,	1 569 731,	1 569 674,
	2 017 919,	2 042 498,	1 959 706,
5	2 114 574,	2 147 810,	2 058 405,
	2 300 034,	2 316 766,	2 147 811,
	2 409 464,	2 445 583,	2 344 075,
	2 447 229,	2 542 376,	2 446 759,

	Patentes suizas	435 517,	492 758,	493 596,
10		505 875,	505 876,	505 875,

Patentes británicas 1 027 026, 1 263 257, 1 110 714, 1 257 926,  
1 263 257,

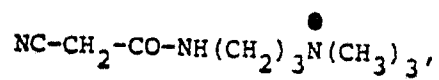
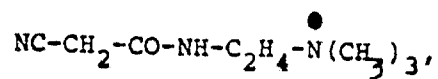
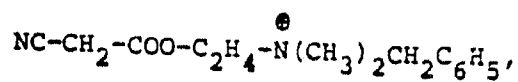
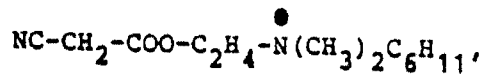
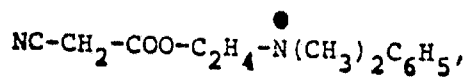
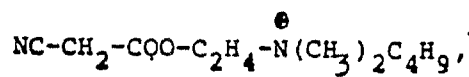
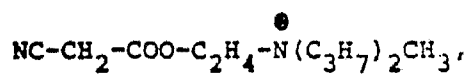
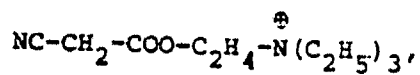
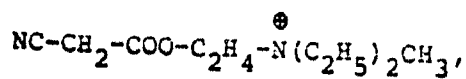
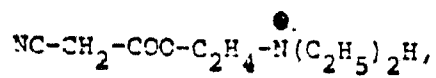
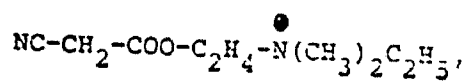
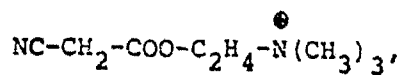
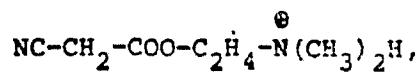
15 Patentes belgas 665 660, 703 181, 706 612, 835 291,

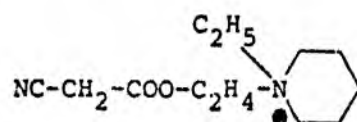
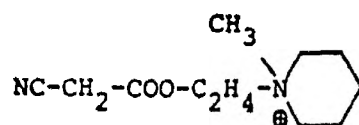
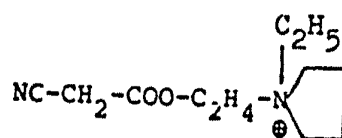
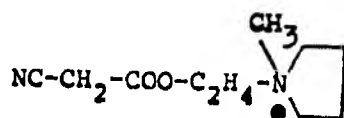
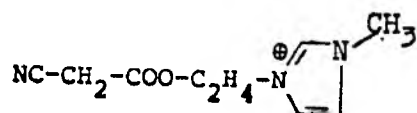
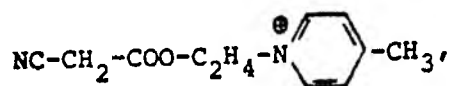
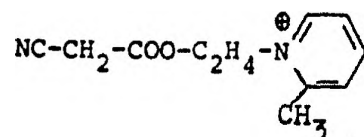
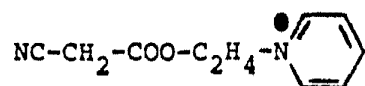
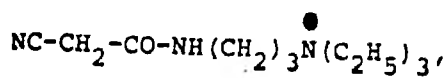
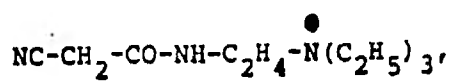
Patente holandesa 64.14819,

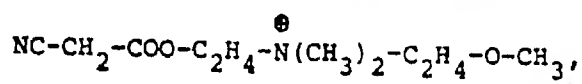
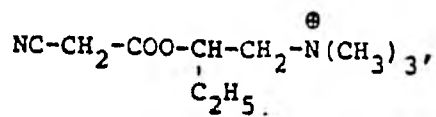
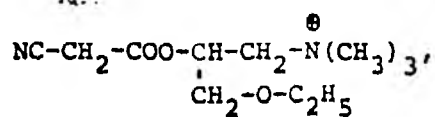
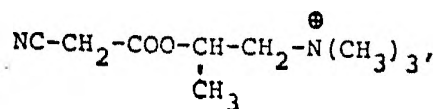
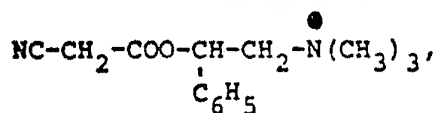
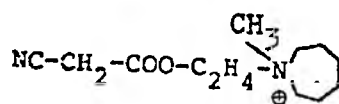
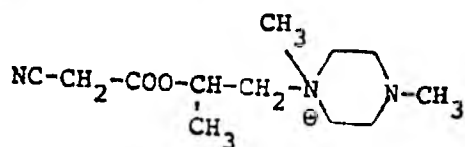
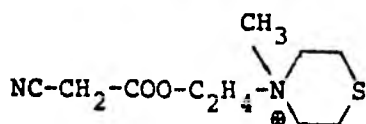
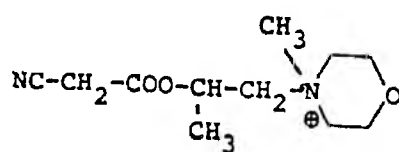
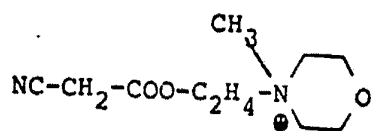
20 Patentes japonesas 40.28 253, 49. 23 224 (=patente US 248,483) y

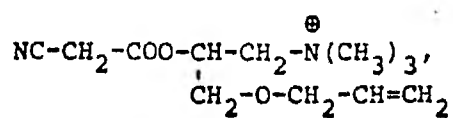
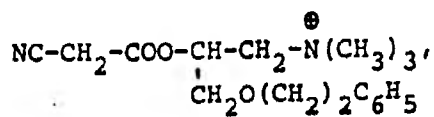
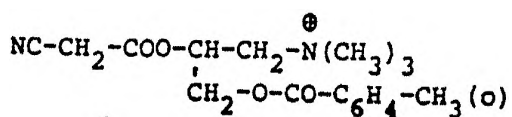
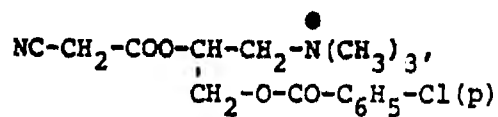
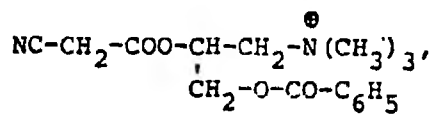
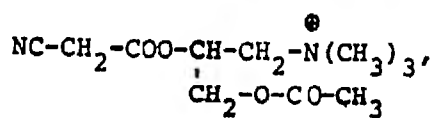
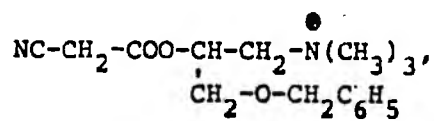
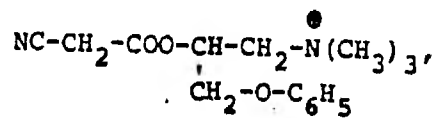
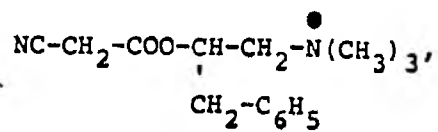
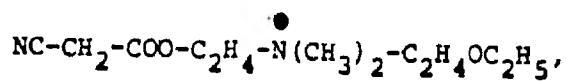
Solicitudes de patentes japonesas 70/28026, 71/23508 y 71/29466.

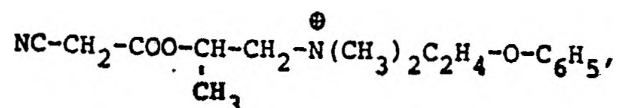
25 Compuestos metilenactivos catiónicos de fórmula (XXIII), adecuados para la obtención de los colorantes de la presente invención son, por ejemplo, (bajo eliminación de  $\text{An}^{\ominus}$ , que en relación con éste es preferentemente un anión metosulfato, etosulfato, cloruro, bromuro, ioduro, sulfato ó acetato) los siguientes:



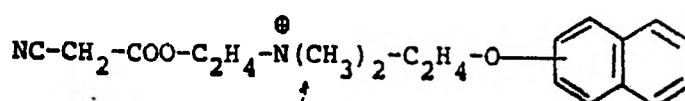








and



5 y numerosos otros que se obtienen, en forma en sí conocida, por esterificación de los correspondientes alcoholes catiónicos con ácido cianacético, reesterificación de cianacetato de metilo ó de etilo con hidroxialquilaminas y ulterior cuaternización ó bien formación de amida de cianacetato de metilo ó de etilo con aminoalquilaminas y ulterior cuaternización.

Los colorantes de la presente invención son adecuados para teñir, estampar y teñir en masa materiales que se componen principal ó totalmente de poliacrilonitrilo ó de sus copolímeros con otros monómeros de vinilo, tales como cianuro de vinilideno, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, acrilato ó metacrilato, ó de poliésteres ácidamente modificados ó poliamidas. Los teñidos y estampaciones obtenidos, ante todo sobre poliacrilonitrilo se destacan por altas solidez generales, especialmente por alta solidez a la luz, al mojado, al sudor, así como por una alta afinidad con la fibra y por alta estabilidad al pH.

Los colorantes son adecuados, además, para las demás aplicaciones conocidas para colorantes catiónicos, tales como por ejemplo, el teñido y estampado de acetato de celulosa, fibras de coco, yute, sisal, seda y algodón tanizado, para preparar pastas

para bolígrafos, entre otros por precipitación con colorantes aniónicos para cintas de estampación y para el empleo en la estampación con sellos de goma.

5 Es de destacar especialmente la excelente aptitud de los colorantes de la presente invención para teñir papeles encolados y sin ecolar en masa, apreciándose unas afinidades especialmente altas a la masa de papel que contiene lignina (que contiene esmeril de madera). Una parte de los nuevos colorantes se destaca además por una afinidad muy alta a las masas de papel libres de lignina (celulosa sulfítica blanqueada) de manera que tales 10 masas de papel se pueden teñir con un coloreamiento considerablemente más reducido de las aguas residuales.

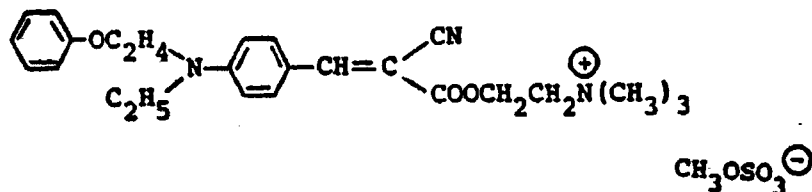
Los colorantes poseen por lo general muy buenas solubilidades en agua y en disolventes orgánicos polares, por lo 15 que son adecuados para la obtención de soluciones estables altamente concentradas. Se descolorean limpiamente mediante agentes de reducción, tales como ditionitos ó sulfitos por lo que el reciclado de los papeles viejos teñidos con ellos es sin más posible.

En los ejemplos a continuación se entienden las 20 partes, partes en peso, si no se indica expresamente otra cosa, y las temperaturas se indican en grados centígrados.

#### Ejemplo 1

25 Una solución de 13,4 partes de N-etil-N-( $\beta$  - feniloxietil)-4-aminobenzaldehido y 14, 1 partes de metosulfato de cianacetato de colina en 20 partes en volumen de dimetilformamida se calienta, después de agregar algunas gotas de piperidina como catalizador, durante 4 horas bajo agitación a 80 - 90°C. A continua- 30 ción se separa el disolvente totalmente por destilación en vacío

a la trompa de agua y se obtienen unas 25 partes de un residuo resinoso del que por cristalización en isopropanol se obtienen 19,3 partes del colorante puro de fórmula



5 del punto de fusión 127 - 131°C.

$$\lambda_{\text{max}} (\text{H}_2\text{O}) = 440 \text{ nm.}$$

El colorante se obtiene según el procedimiento del ejemplo 2, también en forma líquida, estable, altamente concentrada.

10 El metosulfato de cianacetato de colina necesario para la obtención del colorante se obtiene ventajosamente de la manera siguiente:

247,5 partes de cianacetato de metilo y 267 partes de dimetilaminoetanol se calientan bajo adición de 800 partes en volumen de hexano hasta hervir y el metanol se libera durante la  
15 reacción, se retira del medio de reacción a través de una columna como mezcla azeotrópica con hexano. Aquí se completa convenientemente en forma continua el hexano separado por destilación mediante goteado de hexano fresco. Después de unas 6 - 8 horas la reesterificación es prácticamente completa (cromatografía de capa delgada,  
20 demostración con dimetilaminobenzaldehído). Se retira por destilación el hexano y el dimetilaminoetanol en exceso, éste último en vacío y el residuo oleaginoso se somete inmediatamente a la cuaternización, como sigue:

25 Todo el aceite se recoge en 1000 partes en volumen de cloroformo, bajo enfriamiento se gotean en el transcurso de 3/4 horas 380 partes de sulfato dimetílico y se sigue agitando

durante 1 hora a 50°C. La sal cuaternaria cristalizada se separa por succión, se digiere durante 1 hora en 500 partes en volumen de isopropanol, se vuelve a separar por succión, se lava con isopropanol y se seca a 50°C en vacío.

- 5 Rendimiento: 468 partes de metosulfato de cianacetato de colina  
P.f.: 125 - 126°C.

La catálisis recomendada en la literatura de la reesterificación mediante adición de ortoésteres de ácido de titanio no aporta ninguna ventaja. En forma correspondiente se obtienen,  
10 al emplear otras N-hidroxi alquilaminas, tales como 3-dimetilamino-  
propanol, 2-dietilaminoetanol, 3-dimetilaminoisopropanol y numerosas  
otras y por variación del agente de alquilación, por ejemplo, con  
sulfato dietílico, cloruro alílico, cloruro bencílico, β-bromoetil-  
feniléter, bromuroetilfenílico y otros un gran número de ésteres  
15 cianacéticos catiónicos, tal y como se refleja en la enumeración  
en la parte general y en los ejemplos siguientes.

El colorante anteriormente obtenido tiñe <sup>®</sup> Dralon  
(poliacrilonitrilo) en brillantes tonalidades amarillas tirando a  
verde de alta solidez a la luz con excelente nivel de solidez  
20 generales. Es además adecuado para la obtención de tintas para tam-  
pones y pastas para bolígrafos, así como la estampación con goma.

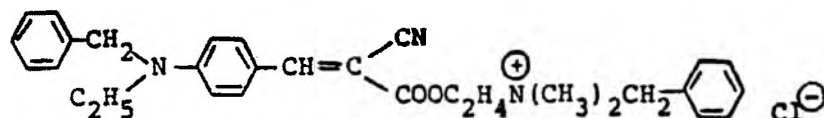
En su empleo para teñir masa de papel que con-  
tienen esmeril de madera se observa una excelente afinidad hacia la  
fibra y un coloreamiento reducido de las aguas residuales. Los pa-  
25 peles teñidos muestran unas tonalidades amarillas fuertemente tirando  
a verdes de alta claridad.

### Ejemplo 2

30 La solución de 5,1 partes de ácido cianacético

en 18,3 partes de anhídrido acético se agita durante 1 hora a 50°C, después de agregar 15,1 partes de cloruro N-bencil-N-β-hidroxi-etil-dimetilamónico se calienta durante 1 hora a 30°C, después se mezcla con 14,3 partes de N-bencil-N-etil-4-aminobenzaldehído (diluido en 5 partes de ácido acético glacial) y se agita durante 6 horas a 80°C. Para la descomposición del anhídrido acético residual se agregan 7 partes de agua, se sigue agitando durante breve tiempo y se obtienen unas 62 partes de solución de colorante con aproximadamente un 30 % del colorante de fórmula

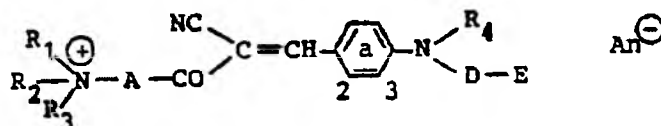
10



15

La solución ( $\lambda_{\max}$  en H<sub>2</sub>O = 440 nm) es excelentemente adecuada para teñir <sup>®</sup>Dralon (poliacrilonitrilo) y poliésteres modificados ácidamente así como para teñir las masas de papel que contienen lignina, en tonalidades claras, fuertemente amarillas tirando a verde.

Mediante empleo de correspondientes productos de partida se obtienen análogo a los ejemplos anteriores posteriores colorantes según la presente invención de fórmula



20

con propiedades colorísticas excelentes, comparables al teñir los materiales arriba mencionados, especialmente poliacrilonitrilo (<sup>®</sup>Dralon), poliésteres ácidamente modificados, (por ejemplo, <sup>®</sup>Dralon 64) y poliamidas, así como papeles encolados y sin encolar en masa.

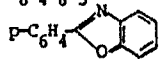
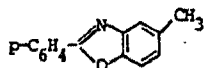
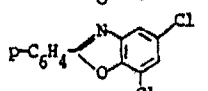
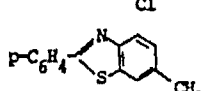
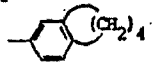
Una selección, inclusive la tonalidad de color

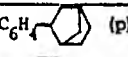
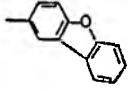
del papel tejido en masa, está resumida en las tablas siguientes.

T A B L A 1

Ejem. n°	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyente en anillo a-	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Amarillo tirando a verde
4	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	" "
5	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	" "
6	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	"	"	" "
7	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	" "
8	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	"	"	" "
9	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	" "
10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	-	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
11	-CH=CH-CH=CH-CH=			"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	" "
11 a	"	"	"	"	-	"	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
12	-CH=CH-N-CH=			"	-	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	"	" "
								CH <sub>3</sub>	
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	" "
14	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	"	"	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub>	" "
15	"	"	"	"	-	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl(p)	" "
16	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCO	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub> (p)	" "
17	"	"	"	"	2-OCH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "

Ejem. n°	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyente en anillo a	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2,5-di-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Amarillo tirando a verde
19	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (p)	"
20	"	"	"	"	-	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
21	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	-	"	"	"	"
22	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	"	"	"	-	"	"	"	"
23	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"
24	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"
25	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	"	"	"
26	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO   CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>	"	"	"
27	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	"	"
28	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHCl   CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"
29	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	"	"
30	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	-	"	"	"	"
31	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH	-	"	"	"	"
32	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NCH <sub>3</sub>	-	"	"	"	"
33	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH	"	"
34	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Amarillo tirando a verde
35	"	"	"	"	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHO   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
36	"	"	"	"	-	"	CH <sub>2</sub> CHCOONH   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"
37	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CHCOO   CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> (p)	"
38	"	"	"	"	2-Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
39	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br (p)	"
40	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
41	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl (p) (H <sub>3</sub> C)	"
42	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (p)	"
43	"	"	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (p)	"
44	"	"	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (o)	"
45	"	"	"	"	"	CH <sub>3</sub>	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	"
46	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (m)	"
47	"	"	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (o)	"
48	"	"	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (Cl)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (o, p)	"
48a	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"

Ejem. no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyente en anillo A	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
49	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2-CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Amarillo tirando a verde
50	"	"	"	"	-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	"	Amarillo
51	"	"	"	"	-	CH <sub>3</sub>	-	"	" "
52	"	"	"	"	-	"	-	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
53	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Amarillo tirando a verde
54	"	"	"	"	-	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (p)	" "
55	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOCH <sub>3</sub> (m)	" "
56	"	"	"	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
57	"	"	"	"	-	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
58	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
59	"	"	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
60	"	"	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
61	"	"	"	"	-	"	"	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2,4) CH <sub>3</sub>	" "
62	"	"	"	"	-	"	"	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
63	"	"	"	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH <sub>2</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCOCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
64	"	"	"	"	-	"	"	m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
65	"	"	"	"	-	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (p)	" "
66	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH <sub>2</sub>	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (p)	Amarillo tirando a verde
67	"	"	"	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
68	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O		" "
69	"	"	"	"	"	"	"		" "
70	"	"	"	"	-	"	"		" "
71	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	"	"		" "
72	"	"	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
73	"	"	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
74	"	"	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) (2,5,4)	" "
75	"	"	"	"	"	"	"	α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	" "
76	"	"	"	"	"	"	"	β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	" "
77	"	"	"	"	"	"	"	"	" "
78	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	"	"		" "
79	"	"	"	"	-	"	"	α-C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (α')	" "

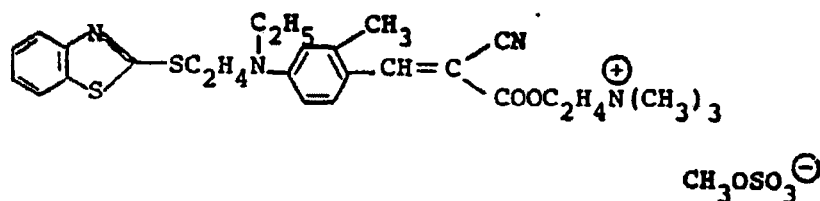
Ejem. no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyente en anillo a	R <sub>4</sub>	D	E	Reactividad del papel al teñir en masa
80	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  (p)	Amarillo tirando a verde
81	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	"	"		" "
82	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
83	"	"	"	"	-	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl(p)	" "
84	-CH=CH-N-CH=			"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
	CH <sub>3</sub>								
85	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHO   CH <sub>3</sub>	-	"	"	"	" "
86	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub>	"	" "
87	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> O	"	" "
88	"	"	"	"	"	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> S	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (p)	" "
89	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
90	"	"	"	"	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	" "
91	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	"	" "
92	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	"	"	-	"	"	"	" "
93	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	2-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	"	" "
94	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (p)	" "

Ejem. no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyentes en anillo a	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
95	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Amarillo tirando a verde
96	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (p)	"	"	"	-	"	"	"	"
97	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"
98	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (p)	"
99	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	-	"	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
100	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	-	"	"	"	"
101	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (B)	"	"	"	-	"	"	"	"
102	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	-	CH <sub>3</sub>	-	"	Amarillo
103	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHO C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub>	"	Amarillo tirando a verde
104	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO 2 CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	"	"	"	"
105	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-	"	"	"	"
106	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	"	"	"	"
107	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2-CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCO	"	"
108	"	"	"	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHSO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (p)	"
109	"	"	"	"	2-Cl <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (p)	"

Ejem. no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyentes en el anillo a	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
110	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	Amarillo
111	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOCH=CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Amarillo tirando a verde

Ejemplo 112

La solución de 17,8 partes de N-etil-N-β-(benzo-  
 5 tiazol-2-il-mercapto)etil-4-amino-2-metil-benzaldehido y 14,1 partes  
 de metosulfato de cianacetato de colina en 60 partes en volumen de  
 dimetilformamida se calienta, después de agregar cantidades catalí-  
 ticas de piperidina, durante 4 horas a 80 - 90°C. Después se separa  
 el disolvente por destilación en vacío y se obtiene como residuo  
 el colorante en bruto cristalizado que para su purificación, se tra-  
 10 ta bajo calor de ebullición en unas 400 partes en volumen de iso-  
 propanol, después de enfriar se separa por succión y a continuación  
 se recristaliza en dimetilformamida/éster acético. Se obtienen 18  
 partes del colorante puro de fórmula

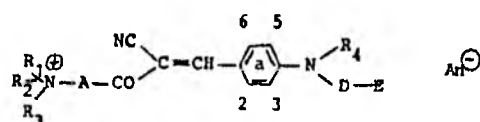


15 el p.f. 183 - 185°C y  $\lambda_{\text{max}} (\text{H}_2\text{O}) = 455 \text{ nm}$ .

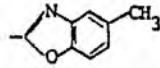
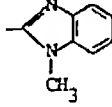
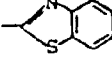
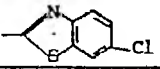
El colorante dá, aplicado en forma usual sobre  
 poliacrilonitrilo (® Dralon) un tñido claro, amarillo tirando a verde,  
 de muy buena solidez a la luz y al lavado con un nivel de solidez  
 generales alto. Tiene una excelente afinidad a las masas de papel  
 20 que contienen lignina y tñe también la celulosa sulfítica blan-  
 queada, libre de lignina ó bien pobre en lignina intensamente  
 amarillo tirando a verde, por lo que se mantiene reducida la con-  
 taminación de las aguas residuales.

Conforme al ejemplo 112 ó bien al ejemplo 2  
 25 se obtienen los colorantes de la siguiente tabla 2.

T A B L A 2

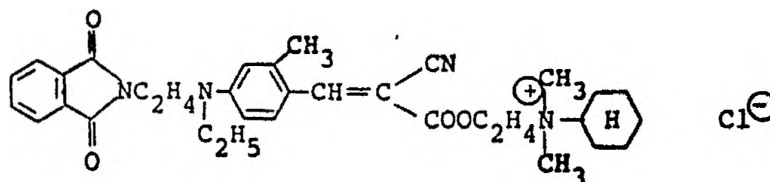


Ejem. n°	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyente en el anillo a	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
113	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S		Amarillo tirando a verde
114	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	-	"	"	"	" "
115	Cl <sub>3</sub>	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	" "
116	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"		" "
117	"	"	"	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOCH <sub>2</sub>		" "
118	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOCH <sub>2</sub> S		" "
119	-CH=CH-CH=CH-			"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S		" "

Ejempl no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustitu- yente en anillo a	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
120	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub>		Amarillo tita- do a verde
121	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHO   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S		" "
122	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2-CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CONH		" "
123	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S	"	" "
124	CH <sub>3</sub>	"	"	CH <sub>2</sub> CHO   CH <sub>3</sub>	-	"	"	"	" "
125	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH	-	"	"	"	" "
126	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO   CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	"	"	"	" "
127	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	" "
128	"	"	"	"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O   H <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	"	"	" "
129	"	"	"	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	"	" "
130	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	"		" "

Ejemplo 131

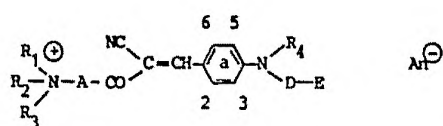
Una solución de 5,1 partes de ácido cianacético en 18,3 partes de anhídrido acético se agita durante 1 hora a 50°C, después de agregar 14,5 partes de cloruro N-ciclohexil-N-β-hidroxi-etil-N,N-dimetilamónico se sigue manteniendo durante 1 hora a 30°C y después de agregar 20,2 partes de N-β-ftalimidoetil-N-etil-4-amino-2-metil-benzaldehído se calienta durante 7 horas a 80°C. A continuación se agregan 7 partes de agua para destruir el exceso en anhídrido acético y se obtienen unas 65 partes de una marca líquida al 55 % del colorante de fórmula



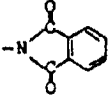
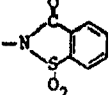
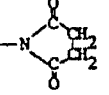
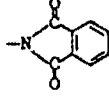
El producto tinte el poliacrilonitrilo y las fibras de poliéster ácidamente modificadas en tonalidades amarillo tirando a verde de altas solidez de uso así como las masas de papel que contienen lignina con excelente afinidad en tonalidades amarillo tirando a verde, y así mismo muy claras.

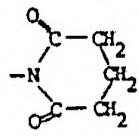
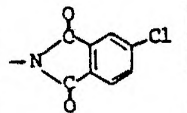
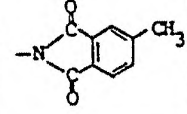
En forma correspondiente se obtienen preparados líquidos y colorantes pulverulentos (según ejemplo 1) de estructura análoga en gran número. La siguiente tabla 3 da una selección de colorantes obtenidos junto con la tonalidad de color de los papeles que contienen lignina teñidos en masa.

T A B L A 3



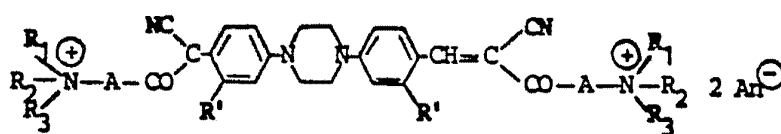
Ejem. nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyente en anillo a	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
132	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		Amarillo tirando a verde
133	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	"	"	"		" "
134	CH <sub>3</sub>	"	"	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"	"	" "
135	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	" "
136	"	"	"	"	"	"	"		" "
137	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	"	"	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	" "
138	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	"	CH <sub>2</sub> CH   CH <sub>3</sub>	"	" "
139	"	"	"	"	"	"	CH <sub>2</sub> CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	" "

Ejem. nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyente en anillo a	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
140	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		Amarillo tirado a verde
141	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	"	" "
142	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	" "
143	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	" "
144	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH	"	"	"	"	" "
145	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	" "
146	"	"	"	"	"	"	"		" "
147	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		" "
148	CH <sub>3</sub>	"	"	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		" "

Ejem. nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyente en anillo s	R <sub>4</sub>	D	E	Tonalidad del papel al teñir en masa
149	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		Amarillo tirando a verde
150	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHO   CH <sub>3</sub>	"	"	"		" "
151	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	"	"	"		" "



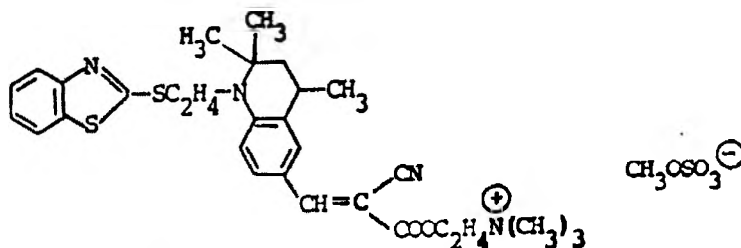
T A B L A 4



Ejem- plo No	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	R'
153	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	H
154	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"
155	-CH-CH-CH-CH-CH-			"	"
156	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		"	"
157	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHO C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
158	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>3</sub>

Ejemplo 159

La solución de 12 partes de metosulfato de cian-  
 acetato de colina y 16,9 partes de N-β-(benzotiazol-2-il-mercapto)-  
 5 etil-2,2,4-trimetil-6-formil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina en 60 par-  
 tes en volumen de dimetilformamida se calienta, después de agregar  
 cantidades catalíticas de piperidina, durante 4 horas a 80 - 90°C,  
 el disolvente se separa a continuación totalmente por destilación  
 en vacío y la resina colorante que queda (unas 30 partes) se disuelve  
 10 en igual cantidad en peso de ácido acético glacial. Se obtiene así  
 la solución aproximadamente al 50 % del colorante de fórmula



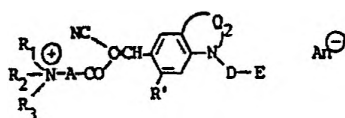
( $\lambda_{\text{max}} / \text{H}_2\text{O} = 452 \text{ nm}$ )

El producto es adecuado para teñir poliacrilo-  
 15 nitrilo (® Dralon) y fibras de poliéster ácidamente modificadas  
 (por ejemplo, ® Dacron 64), obteniéndose teñidos amarillos tirando  
 a verde con buenas solidez a la luz, al lavado y generales. Re-  
 sultados tintóreos especialmente buenos se presentan al teñir masas  
 de papel que contienen lignina y están libres de lignina debido a la  
 20 excelente afinidad del producto con éstos sustratos. El teñido de  
 las aguas residuales observado es correspondientemente reducido.

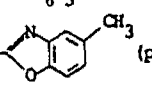
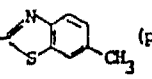
La siguiente tabla 5 tiene una selección de  
 colorantes según la presente invención obtenidos análogo al ejemplo  
 anterior ó bien al correspondiente ejemplo 2, junto con la indicación

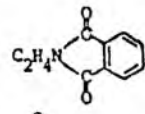
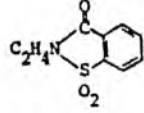




de la tonalidad de color del papel teñido en masa con el. La afinidad a los papeles que contienen lignina es en general muy buena, con las celulosas sulfíticas libres de lignina en muchos casos buena hasta muy buena.

T A B L A 5



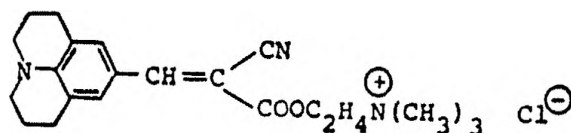
Ejempl. no.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	R'	O <sub>2</sub>	-D-E	Tonalidad del papel al teñir en masa
160	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	H	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (p)	Amarillo tirando a verde
161	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (p)	" "
162	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	" "
163	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	" "
164	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	H	"	CH <sub>3</sub>	" "
165	CH <sub>3</sub>	"	"	CH <sub>2</sub> CH CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	" "
166	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) (p)	" "
167	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	"	"	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
168	-CH=CH-CH=CH-CH-	"	"	"	"	"	"	" "
169	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCCNHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	" "

Ejem. n°	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	R'	Q <sub>2</sub>	-D-E	Tonalidad del papel al teñir en masa
170	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (p)	Amarillo tirando a verde
171	"	"	"	"	CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
172	"	"	"	"	H	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
173	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
174	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub> (p)	" "
175	"	"	"	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
176	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
177	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
178	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO CH <sub>3</sub>	"	"	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (p)	" "
179	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (p)	" "
180	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
181	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
182	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (o)	" "
183	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (o)	" "
184	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (m)	" "
185	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
186	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CHSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> (p) CH <sub>3</sub>	Amarillo tirando a verde
187	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
188	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (p)	" "
189	"	"	"	"	"	"	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (m)	" "
190	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
191	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	" "
192	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl (o)	" "
193	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) (p)	" "
194	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
195	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  (p)	" "
196	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  (p)	" "
197	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "
198	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	" "

Ejem. n°	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	R'	O <sub>2</sub>	-D-E	Tonalidad del papel al teñir en masa	
199	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (δ)	Amarillo tirando a verde Amarillo
200	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (p)	
201	"	"	"	"	"	"		
202	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO   CH <sub>3</sub>	"	"		"
203	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	"		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Amarillo
204	"	"	"	"	"	"	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
205	"	"	"	"	"	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
206	"	"	"	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"
207	"	"	"	"	H		"	"
208	"	"	"	"	"		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
209	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	"	"	"		CH <sub>3</sub>	"
210	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	"
211	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	"	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"

Ejemplo 212

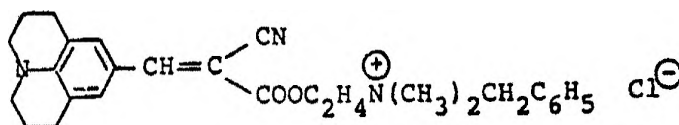
5,1 partes de ácido cianacético se calientan en 18,3 partes de anhídrido acético durante 1 hora a 50°C, después de agregar 9,8 partes de cloruro colínico se sigue agitando durante 1 hora a 30°C y la mezcla, se calienta, después de introducir 12,1 partes de julolidinaldehído durante 7 horas a 80°C. El anhídrido acético en exceso se descompone entonces mediante adición de 7 partes de agua. Se obtienen unas 52 partes de una solución de colorante que contiene aproximadamente 52 % de colorante de fórmula



El producto es especialmente adecuado para teñir papeles que contienen lignina en masa en tonalidades amarillas tirando a verde, destacándose por su alta afinidad y reducida contaminación de las aguas residuales.

Ejemplo 213

Sustituyendo en el ejemplo 212 el cloruro colínico por 15,1 partes de cloruro N-bencil-N-β-hidroxi-etil-N,N-dimetilamónico se obtiene, trabajando en igual forma, unas 58 partes de solución de colorante que contiene aproximadamente un 56 % de colorante de fórmula



El producto tñe los papeles que contienen lignina en tonalidades amarillas tirando a verde.

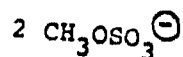
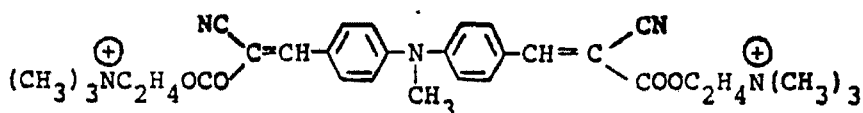
Ejemplo 214

5

Una solución de 6 partes de N-metil-difenilamina-4,4'-dicarboxialdehído y 15,5 partes de metosulfato de cianacetato de colina en 60 partes en volumen de dimetilformamida se calienta después de agregar cantidades catalíticas de piperidina durante 9 horas a 80 - 90°C. Después de separar el disolvente por destilación bajo presión reducida quedan 22 partes de resina colorante que se hierve varias veces con isopropanol. Cristaliza así el colorante, se aísla por succión, se lava con isopropanol y se seca en vacío a 40°C. Rendimiento 17,5 partes del colorante de fórmula

10

15



que funde entre 78 - 90°C bajo descomposición.

$$\lambda_{\text{max}} (\text{H}_2\text{O}) = 459 \text{ nm.}$$

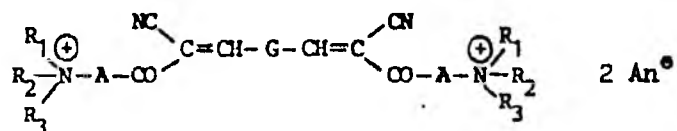
20

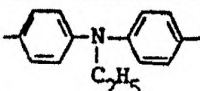
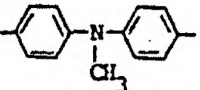
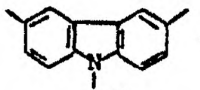
El producto muestra al teñir en masa papeles sin encolar y encolados que contienen lignina, excelentes afinidades y muy reducidos coloreamientos de las aguas residuales.

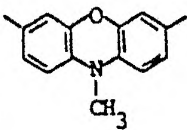
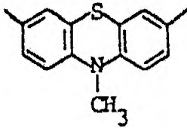
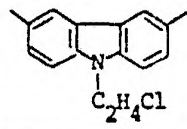
25

Trabajando análogo al ejemplo 152, se obtiene el cloruro del mismo colorante en forma de su solución ácido acético glacial. Otros colorantes del tipo difenilamina ó bien difenilamina de anillo cerrado, que se obtienen por variación correspondiente de los productos de partida, se mencionan en la tabla 6. Todos ellos tñen las masas de papel que contienen lignina con altas afinidades en tonalidades amarillas.

T A B L A 6



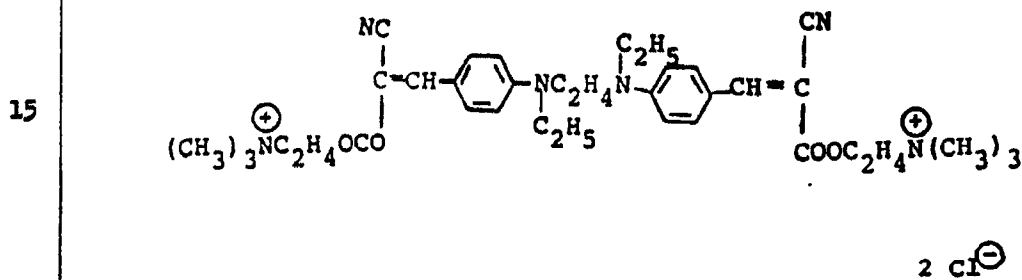
Ejem. no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	G	Tonalidad del papel al teñir en masa
215	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O		Amarillo
216	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"		"
217	$\underbrace{\hspace{10em}}$ -CH=CH-CH=CH-CH=			"	"	"
218	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	"	"	"	"
219	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"	"
220	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH	"	Amarillo tirando a verde
221	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O		Amarillo

Ejem. n <sup>o</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	G	Tonalidad del papel al teñir en masa
222	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O		Amarillo
223	"	"	"	"		"
224	"	"	"	"		"

Ejemplo 225

La solución de 10,2 partes de ácido cianacético en 36,6 partes de anhídrido acético se calienta durante 1 hora a 50°C, se mezcla con 20 partes de cloruro colínico y se agita durante otra hora a 30°C. Se agregan entonces 17,5 partes de N,N'-dietil-N,N'-bis-(4-formilfenil)-etilendiamina y se calienta bajo agitación durante 8 horas a 80°C. Después de enfriar la mezcla de reacción se separa la pulpa de cristal formada por succión, se digiere en unas 150 partes en volumen de isopropanol, se vuelve a separar por succión y se lava con isopropanol y se seca en vacío a 50°C: 31,4 partes de colorante en bruto que para su ulterior purificación se puede recrystalizar en dimetilformamida y funde entonces a 165 - 170°C.

El colorante tiene la estructura

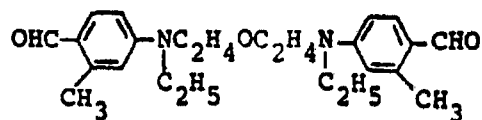


absorbe en solución acuosa en  $\lambda_{\max} = 421 \text{ nm}$  con un escalón en 455 nm y tife la celulosa sulfítica que contiene esmerilado de madera encolada y sin encolar con excelente afinidad a la masa del papel en tonalidades amarillo claro.

20

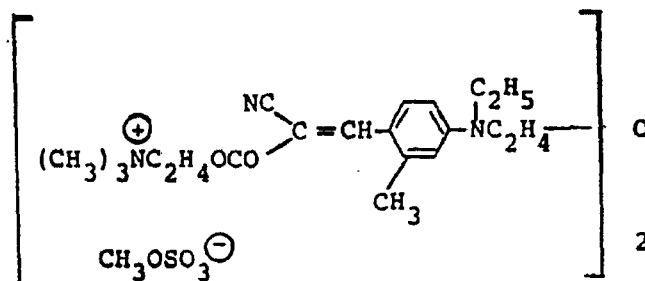
Ejemplo 226

Una mezcla de 9,9 partes del dialdehído de fórmula



5 y 15,5 partes de metosulfato de cianacetato de colina en 60 partes en volumen de dimetilformamida se calientan bajo adición de cantidades catalíticas de piperidina durante 8,5 horas a 80 - 90°C. Después de enfriar y reposar durante varias horas se separa por succión el colorante cristalizado, se lava con poco dimetilformamida, se recristaliza en dimetilformamida/éster acético y se seca. El producto funde puro a 215 - 219°C, absorbe en solución acuosa en  $\lambda_{\text{max}} = 437 \text{ nm}$  y tiene la estructura

10



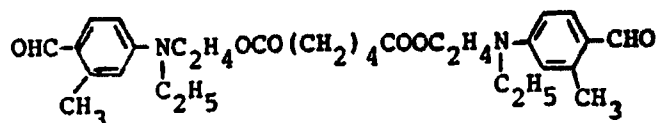
Tiñe el papel que contiene lignina, encolado y sin encolar, en masa, en tonalidades amarillo tirando a verde con muy buena afinidad.

15 Ejemplo 227

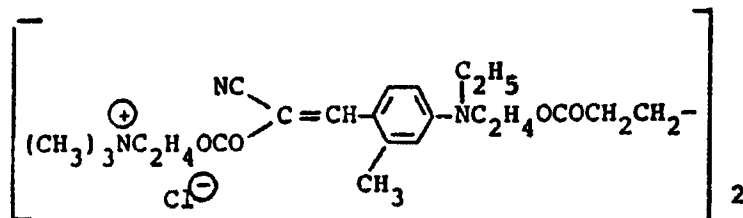
Una solución de 5,1 partes de ácido cianacético en 18,3 partes de anhídrido acético se calienta durante 1 hora a 50°C, después de agregar 10 partes de cloruro colínico se sigue agitando durante 1 hora a 30°C. La mezcla se mezcla entonces con 14,2

20

partes del dialdehído de fórmula



5 y cantidades catalíticas de piperidina y se calienta bajo agitación durante 6 horas a 80°C. Después de descomponer el anhídrido acético en exceso mediante adición de 7 partes de agua se obtienen 54,5 partes de solución de colorante, que contiene aproximadamente un 50 % del colorante de fórmula



$\lambda_{\max} (\text{H}_2\text{O}) = 441 \text{ nm.}$

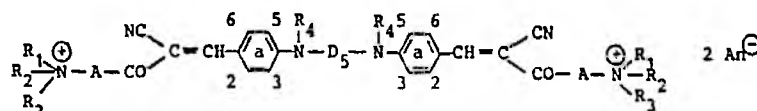
10 El colorante puro se obtiene, análogo al ejemplo 226 como bis-metosulfato del punto de fusión 159 - 164°C por re-cristalización del producto en bruto hervido con isopropanol en dimetilformamida/éster acético.






15 El colorante tiñe la celulosa sulfítica que contienen lignina encolada y sin encolar, en masa en tonalidades claras, amarillo tirando a verde. Tiene una excelente afinidad con el sustrato por lo que el teñido de las aguas residuales es muy reducido.

20 Trabajando en forma análoga a como descrito en los ejemplos 225 - 227, y seleccionando correspondientes productos de partida se obtienen un gran número de colorantes de estirilo bis-cuaternarios. En la tabla 7 se han resumido tales ejemplos que se destacan asimismo, ante todo, por muy buenas afinidades a las masas

de papel que contienen lignina.

T A B L A 7



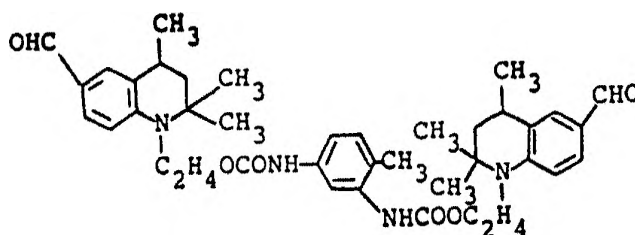
Ejem. no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyen te en anil.	R <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	Tonalidad del papel al teñir en masa
228	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Amarillo tirando a verde
229	"	"	"	"	-	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
230	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -  -CH <sub>2</sub>	"
231	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
232	-CH=CH-CH=CH-	"	"	"	2,2-di-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
233	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
234	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	"	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-  -CH <sub>2</sub> -  -OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
235	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	"	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-  -OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
236	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	2,2-di-CH <sub>3</sub>	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCO-  -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
237	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"

Ejem. no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyente en anillo	R <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	Tonalidad del papel al teñir en agua
238	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2,2-di-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		Amarillo tirando a verde
239	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
240	"	"	"	"	-	"		" "
241	"	"	"	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH-C6H4-CH <sub>2</sub> -C6H4-NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
242	"	"	"	"	-	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
243	"	"	"	"	2,2-di-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
244	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO-C6H4-COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
245	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
246	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO   CH <sub>3</sub>	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
247	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
248	"	"	"	"	-	CH <sub>3</sub>		" "
249	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	-	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
250	CH <sub>3</sub>	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		" "
251	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCOONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCOONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Amarillo tirando a verde
252	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
253	"	"	"	"	-	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	" "
254	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	" "
255	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	"	"	2,2-di-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCOONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
256	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	-	"		" "
257	"	"	"	"	-	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub>	" "
258	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		" "
259	"	"	"	"	2,2-di-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>		" "
260	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONHCH <sub>2</sub> -C6H4-CH <sub>2</sub> NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "
261	"	"	"	"	-	CH <sub>3</sub>		" "
262	"	"	"	"	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "

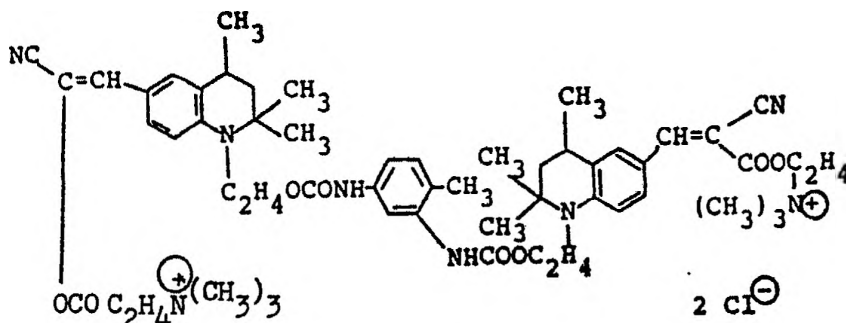
Ejempl. no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	Sustituyen- te en anillo	R <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	Tonalidad del papel al teñir en masa
263	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-	CH <sub>3</sub>		Amarillo tirando a verde
264	"	"	"	"	-	"		" "
265	"	"	"	"	-	"		" "
266	"	"	"	"	-	"		" "

Ejemplo 267

La solución de 10,2 partes de ácido cianacético en 36,6 partes de anhídrido acético se mezcla, después de agitar durante 1 hora a 50°C, con 20 partes de cloruro colínico, se agita durante 1 hora a 30°C y después se agregan 40 partes de aldehído de fórmula



y se calienta durante 9 horas a 80°C. A continuación se agregan, para descomponer el anhídrido acético residual, 14 partes de agua y se obtienen unas 120 partes de una solución ácido acética aproximadamente al 56 % del colorante de fórmula



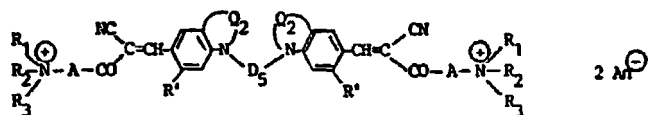
$$(\lambda_{\max}/\text{H}_2\text{O} = 451 - 452 \text{ nm})$$

El producto posee excelente afinidad a las masas de papel que contienen lignina y suministra con un tñido de las aguas residuales muy reducido unos papeles intesamente tñidos de amarillo tirando a verde. Es además adecuado para tñir poliacrilonitrilo sobre el que se logran tñidos amarillo tirando a verde in-

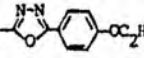
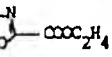


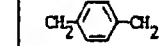
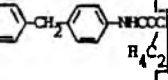
tenso de buenas solidesces a la luz y al lavado y un nivel de solidesces general bueno.

5 Análogo al ejemplo anterior ó bien al ejemplo 226 se obtienen mediante selección de los correspondientes productos de partida en forma de trabajo en sí igual, numerosos otros colorantes estirílicos bis-cuaternarios de anillo cerrado con propiedades colorísticas comparables. Una selección está reflejada en la tabla 8.

T A B L A 8



Ejem. nº	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	R'	O <sub>2</sub>	D <sub>5</sub>	Tonalidad del papel al teñir en masa
268	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Amarillo tirando a verde
269	"	"	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	"
270	"	"	"	"	H	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
271	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
272	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
273	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
274	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
275	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
276	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
277	CH <sub>3</sub>	"	"	"	"	"	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	"
278	"	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOCH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"

Ejempl no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	R'	O <sub>2</sub>	D <sub>5</sub>	Tonalidad del pa- pel al teñir en masa
279	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Amarillo tirando a verde
280	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCOONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
281	CH <sub>3</sub>	"	"	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHSCHCH <sub>2</sub> H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	"
282	"	"	"	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SSC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
283	"	"	"	CH <sub>2</sub> CHO   CH <sub>3</sub>	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-  -OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
284	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO-  -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
285	"	"	"	"	"	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
286	"	"	"	"	"	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-  -OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
287	"	"	"	"	"		(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	"
288	"	"	"	"	"	"	CH <sub>2</sub> -  -CH <sub>2</sub>	"
289	"	"	"	"	"	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
290	"	"	"	"	"	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COONH-  -NHCOOC H <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	"

Ejem. no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A	R'	Q <sub>2</sub>	D <sub>5</sub>	Tonalidad del papel al teñir en
291	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Amarillo tirando a verde
292	"	"	"	"	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OOCNHCH}_2\text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_{10} \rangle \text{---} \text{CH}_2\text{NH} \\   \\ \text{H}_4\text{C}_2\text{---OOC} \end{array}$	" "
293	"	"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$	" "
294	"	"	"	"	"	SCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OOCNH---} \langle \text{C}_6\text{H}_3 \rangle \text{---} \text{CH}_3 \\   \\ \text{NHCOOC}_2\text{H}_4 \end{array}$	Amarillo
295	"	"	"	"	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4 \end{array}$	Amarillo tirando a verde
296	"	"	"	"	"	"	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{O---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{O---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} \text{OC}_2\text{H}_4 \end{array}$	" "
297	"	"	"	"	"	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	" "

Ejemplo 298

5 En un baño de teñido acuoso que por 1000 partes en volumen contiene 0,75 partes de ácido acético al 30 %, 0,38 partes de acetato sódico y 0,15 partes del colorante descrito en el ejemplo 1, se introducen a 40°C fibras de poliacrilonitrilo (® Dralon) en cantidad correspondiente a una proporción de flota de 1:40, se calienta en el transcurso de 20 - 30 minutos hasta hervir y se tiñe durante 30 - 60 minutos a temperatura de ebullición. El producto  
10 teñido, enjuagado y secado a continuación presenta un teñido brillante, amarillo tirando a verde, que se destaca en general por buenas solideces, especialmente por una muy buena solidez a la luz, al lavado y al decatado.

15 Tiñendo con el mismo colorante bajo las condiciones del así llamado procedimiento NEOCROM fibras de poliacrilonitrilo hiladas en número, en estado gelificado, se obtienen asimismo teñidos de nivel de solideces comparablemente alto.

Ejemplo 299

20 Una solución básica preparada de 15 partes de colorante según el ejemplo 48 a, 15 partes de poliacrilonitrilo (® Dralon) y 70 partes de dimetilformamida se agrega a una solución de hilado usual de poliacrilonitrilo, en la cantidad deseada y  
25 la solución teñida se hila en forma conocida. Se obtienen hilos de poliacrilonitrilo de color amarillo tirando a verde que presentan excelentes propiedades de solidez, especialmente una muy buena solidez a la luz, el lavado y al decatado.

Ejemplo 300

Un tejido de poliacrilonitrilo (<sup>®</sup>Dralon) se estampa con una pasta de estampación de la siguiente composición:

- 5 30 partes del colorante descrito en el ejemplo 5  
50 partes de tiodietilenglicol  
30 partes de ciclohexanol  
30 partes de ácido acético al 30 %  
500 partes de goma de cristal  
10 30 partes de solución acuosa de nitrato de cinc ( $d = 1,5 \text{ gcm}^{-3}$ ) y  
330 partes de agua.

La estampación amarillo tirando a verde, brillante, obtenida se seca, se vaporiza durante 30 minutos y a continuación se enjuaga. Se destaca por muy buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 301

20 Fibras de poliglicoltereftalato modificadas ácidamente (tipo <sup>®</sup>Dacron 64 ó bien aquellas que se describen en la patente belga 549 179 y en la patente US 2 893 816) se introducen a 20° y en una proporción de flota  $l=40$  en un baño de teñido que por 1000 partes en volumen contiene 3 - 10 partes de sulfato sódico, 0,1 - 2 partes de oleilpoliglicoléter (conteniendo 50 moles de óxido etilénico), 0 - 15 partes de cloruro dimetilbencil-dodecilamónico  
25 y 0,3 partes de colorante según el ejemplo 33, y se ajusta con ácido acético ó bien acetato sódico a un pH de 4,5 - 5,5. Se calienta en el transcurso de 30 minutos a 98°C y el baño se mantiene durante 60 minutos a ésta temperatura. Después de enjuagar y secar a continuación las fibras muestran éstas un teñido amarillo tirando a verde,  
30 brillante, con buenas propiedades de solidez.

Ejemplo 302

En una copa de teñido de 500 partes en volumen de capacidad, que se encuentra en un baño María calentado, se comple-  
5 tan 0,15 partes de la solución de colorante según el ejemplo 227, después de agregar 0,5 partes de oleilpoliglicoléter (conteniendo 50 moles de óxido etilénico) con agua a 500 partes en volumen y el pH de la flota de teñido se ajusta a 4,5 - 5. En ésta flota se mueven continuamente 10 partes de mercancía de poliamida modificada,  
10 mientras la temperatura del baño se eleva en el transcurso de 15 minutos a 100°C. Después de teñir durante 15 - 20 minutos a temperatura de ebullición, se enjuaga el material teñido y se seca, por ejemplo, por planchado ó a 60 - 70°C en el armario secador. Se obtiene un teñido claro, amarillo tirando a verde con buenas propiedades de solidez.  
15

Ejemplo 303

Un material seco, compuesto de 60 % de esmeril de madera y 40 % de celulosa sulfítica sin blanquear se bate con  
20 tanta agua y se moltura hasta 1 grado de molturación 40° SR, de manera que el contenido en seco se encuentra algo por encima de un 2,5 % y a continuación se ajusta con agua a exactamente un 2,5 % de contenido en seco del material espesador.

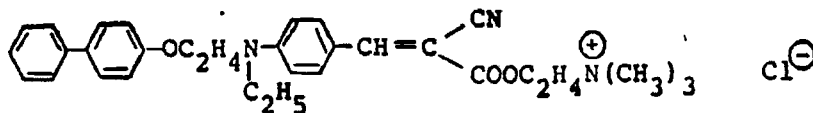
25 200 partes de éste material se mezclan con 5 partes de una solución acuosa al 0,25 % del colorante según el ejemplo 112, se agita durante 5 minutos, se agregan un 2 % de cola de resina y un 4 % de alumbre, referido a la sustancia sólida y nuevamente se agita homogéneamente durante algunos minutos. La masa  
30 se diluye con unas 500 partes de agua a 700 partes de volumen y de

ésto se prepara en forma conocida, por succión a través de un formador de hojas láminas de papel. Estas presentan un tñido amarillo tirando a verde intenso. En el agua residual del formador de láminas se aprecia fotométricamente (en  $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$ ) la cantidad del colorante no ligado al papel en aproximadamente un 3%. Al tñir masa de papel sin encolar se aprecian, por lo demás, bajo igual forma de proceder, aproximadamente un 4 % de colorante no fijado.

Coloreaciones de las aguas residuales igual de reducidas se presentan bajo las condiciones de trabajo de arriba prácticamente en todos los colorantes según la presente invención.

#### Ejemplo 304

200 partes de un material espeso al 2,5 % preparado análogo al ejemplo 303, pero exclusivamente bajo empleo de celulosa sulfítica blanqueada (grado de multuración 35°SR) se mezclan con 5 partes de una solución acuosa al 0,5 % de la solución ácido acética obtenida en analogía al ejemplo 2 de N-etil- $\beta$ -(p-xeniloxi)etil-4-aminobenzaldehido de fórmula



( $\lambda_{\max}$  en  $\text{H}_2\text{O} = 440 \text{ nm}$ )

y sin adición de cola de resina y alumbres se elabora a papel. Se obtiene una hoja de papel tñida de tonalidad amarilla tirando a verde, fuerte. El agua residual contiene, según determinación fotométrica, solo aproximadamente un 4 % del colorante empleado. Si el tñido de la masa de papel se efectua en presencia de un 2 % de cola de resina y un 4 % de alumbre (véase ejemplo 303), entonces se ob-

tiene un resultado similar con solo un 2 % del colorante en el agua residual.

Ejemplo 305

5

10 partes del papel teñido según el ejemplo 303 se calientan en 200 partes de agua, bajo adición de 0,2 partes de sulfito sódico y 0,1 partes de hidrogenosulfito sódico durante 1 hora a 60°C. La masa de papel está totalmente descoloreada; se puede reciclar para su nuevo teñido y fabricación de papel.

10

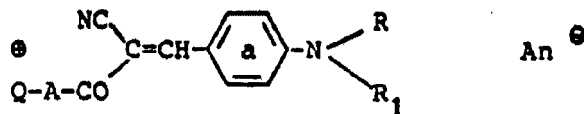
Igual resultado se obtiene al emplear un 2 % de ditonita sódica como agente reductor (60°/30 minutos) ó al emplear celulosa sulfítica blanqueada teñida del ejemplo 304.

15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 la obtención de colorantes de estirilo catiónicos de fórmula general



5

donde  $\text{Q}^{\oplus}$  significa una agrupación que lleva un átomo de nitrógeno cuaternario ó terciario protonizado y

A significa un miembro puente, como mínimo un de los restos

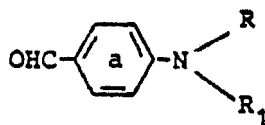
10 R y  $\text{R}_1$  significa un anillo carbocíclico ó heterocíclico, en caso dado enlazado a través de un miembro de unión al átomo de nitrógeno, con 5 ó 6 miembros ó que con la posición o del anillo a forma un heterociclo de éstos, y el segundo resto también puede significar alquilo ó alquenilo ó

15

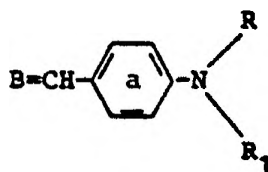
R y  $\text{R}_1$  junto con el átomo de nitrógeno al cual están ligados forman un anillo de 5 ó 6 miembros y

$\text{An}^{\ominus}$  significa un anión y

20 el anillo a y los sustituyentes cíclicos y acíclicos pueden llevar restos no iónicos, caracterizado porque aldehidos de fórmula



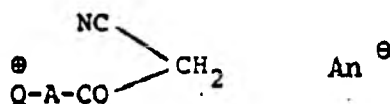
ó sus derivados funcionales de fórmula



donde

R, R<sub>1</sub> y el anillo a tienen los significados anteriormente indicados y B significa NR<sub>28</sub>, donde R<sub>28</sub> significa preferentemente un resto fenilo, sulfofenilo ó carboxifenilo,

se condensan con compuestos metilen activos de fórmula



donde

Q<sup>⊕</sup>, A y An<sup>⊖</sup> tienen la definición arriba señalada.

2. Procedimiento para la obtención de colorantes estirílicos catiónicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 78 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

31 MAR. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ AGLEO Y PONDU

p. p. Firmados E. Suarez Diaz