

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	479.834	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	5-4-79.	

PATENTE DE INVENCION

CADUCADO
Inglaterra.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
13324/78	5 de abril de 1978	Inglaterra.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONATA
	C09B 43/04	

54 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para preparar colorantes azoicos

71 SOLICITANTE (S)
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Imperial Chemical House, Millbank Londres SW1 P 3JF, Inglaterra

72 INVENTOR (ES)
Peter Michael Quan.; James Stuart Hunter.; John Robert Lawson.; John Howarth Moore.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de colorantes azóicos que tienen un radical ciano en posición orto con respecto al grupo ácido.

5 Ya se conoce la preparación de colorantes azóicos que tienen un radical ciano en posición orto con respecto al grupo azo , por sustitución del átomo de halógeno en el correspondiente colorante halogenado por un radical ciano. Los métodos anteriores para realizar esta sustitución, han utilizado un cianuro metálico como fuente de cianuro.

10 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un colorante azóico de fórmula:



15 en donde A es un radical aromático, B es el residuo de un componente de copulación y D es un radical ciano en posición orto con respecto al grupo azo, que comprende reaccionar un colorante azóico de la misma fórmula excepto que D es un átomo de halógeno, con un nitrilo no metálico covalente o con sustancias que forman dicho nitrilo, bajo las condiciones de reacción,
20 en presencia de un catalizador de cobre y de un aceptor de ácido.

Este procedimiento es particularmente útil para la preparación de colorantes azóicos "dispensos" libres de grupos solubilizantes en agua.

25 El radical aromático A puede ser cualquier radical de dicha naturaleza, incluyendo radicales heterocíclicos. Normalmente, será un radical fenilo sustituido, pero el proceso de la invención es también de utilidad cuando A es, por ejemplo,

un radical benzoisotiazolilo o un radical naftilo o quinolilo.

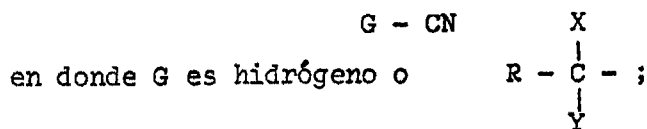
El radical B puede ser el residuo de cualquier componente de copulación que copule con un compuesto diazo para formar un colorante azóico, pero el proceso es particularmente eficaz cuando B es un radical p-aminofenilo N-sustituído.

Los colorantes que se preparan convenientemente mediante este proceso son, por ejemplo, los descritos en la Offenlegungsschrift alemana No. 2.724.117.

El intercambio de cianuro por halógeno llega a ser progresivamente más fácil desde el colorante cloro al colorante yodo. Comparando el costo con la facilidad de reacción, D es con preferencia bromo en el colorante de partida. El procedimiento puede usarse también para intercambiar dos grupos halógeno por dos grupos ciano en el caso de que ambos grupos halógeno estén en posición orto con respecto al enlace azo.

Por el término "nitrilo no metálico covalente" se quiere dar a entender un nitrilo en el cual el enlace que asegura el grupo ciano al residuo de la molécula es covalente y en el cual el grupo ciano no está directamente unido a un átomo o ión metálico. De este modo, no se excluye la posibilidad de que el nitrilo esté en forma de una sal metálica en la cual el metal está unido al residuo de la molécula.

Los nitrilos no metálicos covalentes que han resultado ser particularmente adecuados, son aquellos que tienen la fórmula:



X es hidrógeno o halógeno o R₁;

Y es un grupo electronegativo tal como halógeno, ciano, hidroxilo, alquilsulfonilo, $-\text{COOR}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COR}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ y $-\text{CH}=\text{CHR}_2$; o X e Y tomadas conjuntamente son $=\text{NH}$, $=\text{S}$ o especialmente $=\text{O}$;

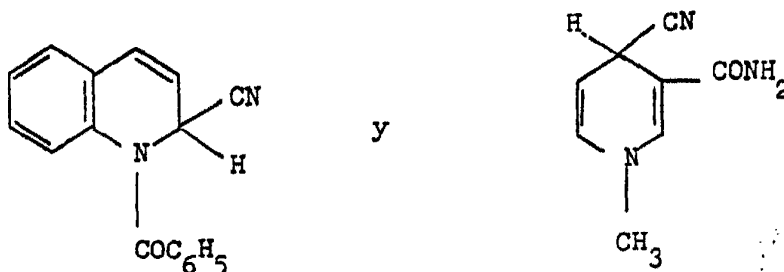
5 R y R_1 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o grupos alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo, opcionalmente sustituidos; y R_2 es un grupo alquilo.

10 También son adecuadas las sales metálicas de estos nitrilos en donde el metal está unido a G cuando G no es hidrógeno. De este modo, Y puede ser la sal de metal alcalino de un grupo ácido carboxílico.

15 Nitrilos preferidos son aquellos en donde X es hidrógeno o R_1 e Y es $-\text{OH}$. Estos nitrilos son las cianohidrinas de aldehidos o cetonas. Por razones económicas, las cianohidrinas favoritas son glicolonitrilo (cianohidrina de formaldehido), lactonitrilo (cianohidrina de acetaldehido) y cianohidrina de acetona.

20 Entre estas, se prefiere especialmente el glicolonitrilo debido a su estabilidad sobresaliente en presencia de ácidos. Es sorprendente que el glicolonitrilo funcione tan eficazmente en esta reacción, a causa de que la adición de formaldehido en solución alcalina caliente es un método recomendado y de éxito para destruir el ión cianuro en residuos desaprovechables (Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. páginas 70-75
25 Vol. 13 1974).

 También son de utilidad los derivados dihidro de compuestos aromáticos y heteroaromáticos que contienen un grupo ciano como sustituyente en el anillo. Ejemplos son los compuestos Reissert que tienen las fórmulas:



Salvo que el nitrilo no metálico se emplee junto con un cianuro metálico o complejo del mismo, como más adelante se describe, la cantidad de nitrilo será normalmente de 1 a 5 y con preferencia de 1 a 2 equivalentes químicos del halógeno reemplazable. Pueden usarse cantidades mayores y, si se desea, el nitrilo puede proporcionar un medio disolvente para la reacción. Si se requiere una mezcla de los colorantes ciano y halo por reacción incompleta, entonces se utilizará correspondientemente menos nitrilo.

Al contrario que la mayoría de los cianuros metálicos, los nitrilos no metálicos covalentes son inmediatamente solubles en los medios de reacción orgánicos.

El catalizador de cobre puede ser cualquier compuesto de cobre (cuproso o cúprico) pero con preferencia es un compuesto cuproso. Han resultado ser convenientes el cloruro cuproso, bromuro cuproso, yoduro cuproso y cianuro cuproso. La cantidad de catalizador presente puede ser tan pequeña como 0,005 moles/mol de colorante y normalmente será inferior a 1 mol/mol. En la mayoría de los casos ha resultado ser suficiente de 0,01 a 0,1 moles/mol.

El aceptor de ácido puede ser cualquier material alcalino, pero es preferible utilizar bases orgánicas tales como piridina y piridinas sustituidas, amoníaco, trietilamina, trietanolamina u óxidos metálicos debilmente básicos o sales inorgánicas debilmente básicas tales como acetato amónico, hidrogenofosfato disódico, óxido de magnesio, carbonato cálcico, dihidrogenoborato de sodio, acetato sódico, carbonato sódico y materiales similares.

Igualmente, es preferible que el aceptor de ácido se utilice en la cantidad mínima necesaria para neutralizar la cantidad de ácido presente.

5 El aceptor de ácido no tiene porque ser suministrado separadamente, sino que puede formar parte del nitrilo no metálico. De este modo, puede ser un grupo básico unido al nitrilo. Por ejemplo, el nitrilo puede contener un grupo ácido carboxílico como su sal de metal alcalino. Si el nitrilo no metálico se forma in situ por reacción de un aldehído o cetona
10 con un cianuro metálico o complejo del mismo, entonces se forma simultáneamente el aceptor de ácido requerido.

El medio de reacción puede ser agua, pero con preferencia está presente un disolvente orgánico. El disolvente puede ser usado solo o en mezcla con agua, tanto si proporciona o no un sistema de dos fases. Disolventes útiles son
15 metil- y etil-cellosolves, nitrobenzono, anisol, acetofenona, clorobenzono, acetato de butilo, 1,2-dicloroetano, xileno, dimetilformamida y sulfuro de bis(2-cianoetilo).

La reacción puede realizarse por el empleo de un catalizador de transferencia de fases. Este es una sustancia
20 que estando al menos parcialmente presente en una primera fase (normalmente orgánica) o "humectada" por esta última, promueve la reacción por transferencia de un reactante desde una segunda fase (normalmente acuosa) a la primera fase para tomar parte
25 en la reacción, al mismo tiempo que se libera por sí misma para utilizarse en la transferencia de otro reactante. Catalizadores de transferencia de fases adecuados se describen en la Offenlegungsschrift alemana No. 2.724.117.

La reacción se efectúa simplemente disolviendo o
30 suspendiendo el colroante halogenado en el medio de reacción

junto con el catalizador de cobre, nitrilo no metálico, aceptor de ácido y catalizador de transferencia de fases en caso de utilizarse, y calentando la mezcla a 40-200°C hasta completar la reacción. La temperatura óptima de reacción depende en grado elevado del nitrilo no metálico utilizado y de la estructura del colorante halógeno, pero para evitar utilizar instalaciones de presión es preferible trabajar a temperaturas que no superen el punto de ebullición normal del medio de reacción y, para reducir al mínimo la degradación del colorante, es preferible emplear temperaturas de reacción por debajo de 130°C. Cuando el nitrilo no metálico es una cianohidrina, se emplea normalmente una temperatura de reacción de 60 a 100°C. La reacción requiere normalmente de 1 a 30 horas. El aceptor de ácido no tiene que incluirse inicialmente con los ingredientes de reacción, sino que puede añadirse lentamente a través del tiempo de reacción; frecuentemente, esta técnica proporciona un producto más puro, especialmente cuando el agua constituye un componente del medio de reacción. El nitrilo no metálico, especialmente si tiene un bajo punto de ebullición, puede añadirse también durante el periodo de reacción, gota a gota o bien pasando el vapor a través del medio de reacción.

En particular es conveniente emplear una mezcla de agua y un disolvente volátil como vapor de agua inmisible en agua, como medio de reacción. En este caso, es ventajoso incluir un catalizador de transferencia de fases, preferiblemente en una cantidad de 1-15 % del peso de colorante, y añadir el aceptor de ácido gradualmente a medida que avanza la reacción.

Después del periodo de reacción, el colorante ciano puede aislarse por procedimientos ya conocidos en la téc-

5 nica. Por ejemplo, el colorante ciano puede precipitarse de la mezcla de reacción enfriada, en cuyo caso puede recogerse por filtración. Igualmente, el disolvente de reacción puede destilarse, opcionalmente bajo presión reducida, o destilarse en vapor de agua, para dejar como residuo el colorante ciano, o en una suspensión acuosa a partir de la cual puede recogerse por filtración. Alternativamente, el disolvente de reacción puede diluirse con un co-disolvente en el cual el colorante ciano tiene una pobre solubilidad, de manera que tenga lugar la precipitación.

10 Opcionalmente, el catalizador de cobre puede separarse del colorante ciano suspendiendo el colorante en amoníaco acuoso o en una solución de cloruro férrico en ácido clorhídrico diluido, para solubilizar el cobre. El colorante puede recogerse entonces y lavarse. Igualmente, pueden emplearse otras técnicas para la separación de cobre, ya conocidas.

15 Una ventaja de esta invención es que los nitrilos no metálicos son más seguros de utilizar que los cianuros metálicos. Los cianuros metálicos son extremadamente venenosos y propensos a una rápida liberación de gas cianuro de hidrógeno tras la exposición a un ácido. Pueden constituir un peligro inaceptable para los trabajadores en aquellas situaciones en donde predominan normalmente las condiciones ácidas en los efluentes de trabajo y los costes de la planta pueden ser mayores que lo que costaría tratar dichos peligros.

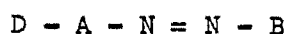
25 Normalmente, el cianuro cuproso es el cianuro metálico utilizado y éste compuesto introduce un problema adicional de contaminación de cobre indeseable del colorante y del efluente. Por consiguiente, otra ventaja de la invención reside en que es necesario una cantidad considerablemente inferior a un

30

equivalente químico de cobre basado en el colorante, para desarrollar el proceso, con lo cual se reduce al mínimo el problema de la distribución de cobre. Incluso en el caso de que pueda disponerse de una planta de producción que permita el uso seguro de los cianuros metálicos, esta característica de la invención es por sí misma extremadamente valiosa. Por tanto, el nitrilo no metálico puede prepararse a partir de cianuro metálico in situ bien antes o bien durante la reacción con el colorante, al objeto de que pueda tomarse una carga de catalizador de cobre inferior a la que sería necesario en el caso de utilizar solamente el cianuro metálico. En realidad, este mayor rendimiento con cantidades muy pequeñas de cobre se obtiene en el caso de que estén presentes pequeñas cantidades del nitrilo no metálico (o sustancias que como se sabe dan lugar al nitrilo no metálico bajo las condiciones de reacción), aunque el grueso del cianuro se proporciona por el cianuro metálico. Por consiguiente, debe entenderse que el proceso de esta invención incluye el empleo de un nitrilo no metálico en combinación con un cianuro metálico y, además, el empleo de una pequeña cantidad de un nitrilo no metálico en combinación con una gran cantidad de un cianuro metálico.

Cuando el nitrilo no metálico ha de prepararse in situ, es preferible emplear la cianohidrina de un aldehído o cetona, debido a que tales compuestos se preparan fácilmente mezclando cianuros metálicos con aldehídos o cetonas. En particular se prefiere el glicolonitrilo que se forma de un modo especialmente fácil a partir de formaldehído y cianuros de metal alcalino.

Consecuentemente, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un colorante azóico



5 en donde A y B se definen como anteriormente y D es un radical ciano en posición orto con respecto al grupo azo, caracterizado porque comprende reaccionar un colorante azóico de la misma fórmula excepto que D es un átomo de halógeno, con un cianuro metálico, opcionalmente en forma de un complejo, y un aldehído o cetona que se combina con el cianuro metálico para formar una cianohidrina y un aceptor de ácido bajo las condiciones de reacción, y en presencia de un catalizador de cobre.

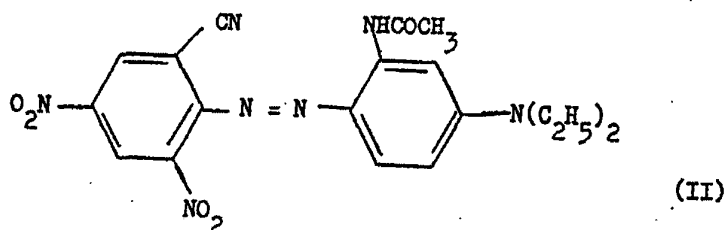
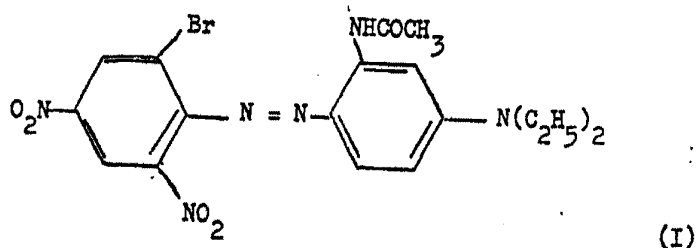
10 En la Patente británica No. 1.529.528 se describen cianuros metálicos adecuados y complejos de los mismos.

El catalizador de cobre puede ser cualquier catalizador como anteriormente se ha definido. Puede proporcionarse por el cianuro metálico o complejo del mismo cuando éste contenga cobre.

15 La invención se ilustra por los siguientes ejemplos en los cuales las partes y porcentajes se ofrecen en peso a menos que se indique lo contrario.

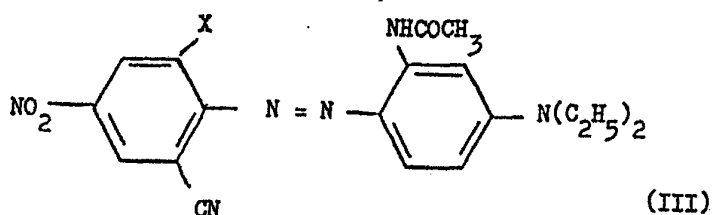
EJEMPLO 1

20 Una mezcla de 1,5 partes de colorante violeta I, 0,6 partes de yoduro cuproso, 0,64 partes de 2,6-lutidina y 58 partes de nitrobenceno, se agita y calienta a 95°. A través de la mezcla se burbujea una corriente de gas cianuro de hidrógeno en dióxido de carbono, de manera que después de 4 horas
25 se hayan pasado 0,110 partes de cianuro de hidrógeno. Por cromatografía de capa fina se demuestra que el colorante I ha sido convertido en el colorante azul verdoso de fórmula II. El nitrobenceno se destila en vapor de agua y el colorante se recoge por filtración de la suspensión acuosa residual y se lava.



EJEMPLO 2

Una solución del colorante azul rojizo de fórmula III en donde X es bromo (1,2 partes) en 50 partes de dimetilformamida, se añade a una mezcla agitada de 1,1 partes de bromuro cuproso, 2,64 partes de malonitrilo de sodio, 6 partes de agua y 110 partes de dimetilformamida y esta mezcla se agita y calienta durante 12 horas a 70°. Por cromatografía de capa fina se encuentra que se ha completado la conversión al colorante azul verdoso de fórmula III en donde X es CN. La mezcla de reacción se enfría y diluye con 200 partes de agua y el colorante se recoge, se lava con agua y se seca. El rendimiento es de 1,2 partes.



EJEMPLO 3

Una mezcla del colorante de fórmula I (4,79 partes), 0,14 partes de bromuro cuproso, 1,42 partes de lactonitrilo, 1,7 partes de acetato sódico y 45 partes de 2-etoxietanol, se agita y calienta a 90-95°. Después de 35 minutos, se termina la conversión del colorante de fórmula II. La mezcla se enfría a temperatura ambiente en cuyo momento el colorante de fórmula II precipita y se recoge por filtración. El rendimiento es del 83 % de la teoría y el colorante es de excelente pureza.

EJEMPLO 4

Se agitan 379 partes de la pasta filtrante acuosa que contiene 95,8 partes del colorante de fórmula I, con 150 partes de anisol, 218 partes de agua y 9,3 partes de bromuro de cetiltrimetilamonio. Se añaden 1,44 partes de bromuro cuproso y 17,5 partes de glicolonitrilo (solución acuosa al 70 %) y la mezcla se calienta y agita a 95-100° bajo reflujo. Durante 2 horas se añade homogéneamente, gota a gota, una solución de 12,8 partes de carbonato sódico en 74 partes de agua y, mientras tiene lugar esta adición, se analizan los vapores por encima de la mezcla de reflujo con respecto a la presencia de cianuro de hidrógeno. Por cromatografía de capa fina se averigua que el colorante I ha sido convertido al colorante II y que permanece menos de 2 % del colorante I, habiéndose desprendido $0,16 \times 10^{-6}$ partes de cianuro de hidrógeno (0,0003 % de los grupos nitrilo empleados). La mezcla se agita y calienta durante media hora más y el anisol se destila en vapor de agua y se recupera el destilado. Se continua el análisis con respecto al cianuro de hidrógeno durante este periodo, encontrándose de nuevo el desprendimiento de una cantidad negligible.

La suspensión acuosa de colorante (II) se enfría a 65°C y el colorante se recoge por filtración y la pasta del filtro se agita con amoníaco acuoso (450 partes de una solución al 14%) durante 20 horas. Se recoge de nuevo, se lava con agua y se seca. El rendimiento es de 86,4% del teórico.

Se obtienen buenos resultados cuando el bromuro de cetiltrimetilamonio se sustituye por bromuro de tetraburilamonio y cuando el carbonato sódico se reemplaza por una cantidad equivalente de acetato sódico o amónico o trietanolamina. Se obtienen excelentes resultados si el carbonato sódico se sustituye por dihidrógeno borato sódico.

EJEMPLO 5

En comparación con el ejemplo 4, este ejemplo ilustra la mejora obtenible por reducción del empleo de aceptor de ácido, incluso cuando el empleo de catalizador de cobre se reduce a 0,01 moles por mol de colorante.

El colorante de fórmula I (52,8 partes de pasta de filtración seca de 90,7% de pureza), bromuro de cetiltrimetilamonio (4,7 partes), agua (238 partes), anisol (77 partes), glicolonitrilo (8,20 partes de una solución acuosa al 70%) y bromuro cuproso (0,143 partes), se agitan conjuntamente y se calienta a 95° bajo reflujo durante media hora. Se añade entonces homogéneamente, durante 2 horas, una solución de 5,72 partes de carbonato sódico anhidro en 45 partes de agua y se continúan la agitación y el calentamiento durante 1 hora más. El anisol se separa por destilación en vapor de agua y la mezcla se enfría a 65° y se filtra. La torta de filtración se lava con agua y se seca. El rendimiento de colorante de fórmula II se determina a partir del coeficiente de extinción del producto seco,

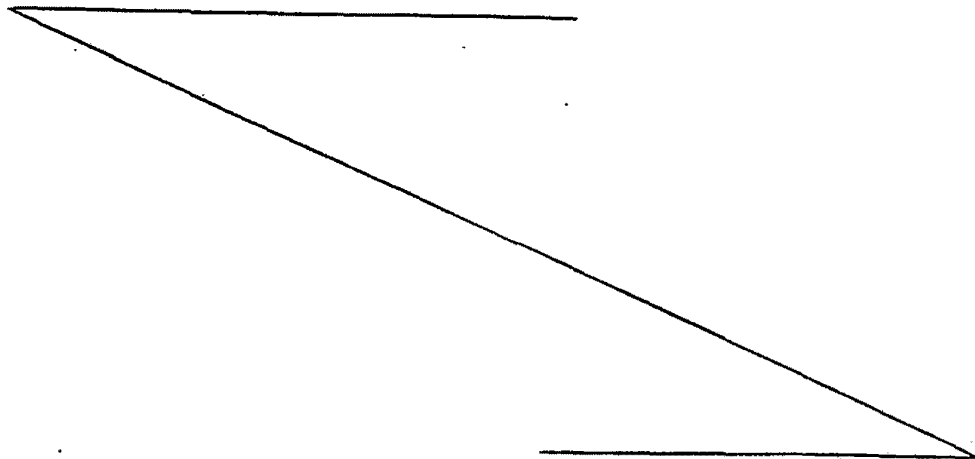
resultando ser de 95,6%.

EJEMPLO 6

5 Se agita y calienta a 80°, el colorante de fórmula I (52,8 partes de pasta de filtración seca de 90,7% de pureza), bromuro de cetiltrimetilamonio (4,7 partes), agua (245 partes), anisol (77 partes) y formaldehido (0,76 partes de solución acuosa al 37%) y el pH se ajusta a un valor entre 6,5 y 7,0. La mezcla se calienta a 95° bajo reflujo y se añade homogeneamente durante 2 horas, una solución preparada por disolución de 4,85 partes de cianuro sódico y 0,090 partes de cianuro cuproso en 45 partes de agua y se continuan la agitación y el calentamiento durante 1 hora mas. La mezcla se procesa como en el ejemplo 5 y el rendimiento en colorante de fórmula II es de 88,4%.

10
15 Se repite el experimento, pero sin la adición del formaldehido. El rendimiento es de 81,5% del teórico.

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



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos, de fórmula:



5 en la que A es un radical aromático, B es el residuo de un componente de copulación y D es un radical ciano en posición orto con respecto al grupo azo; caracterizado porque hacer reaccionar un colorante azoico de la misma fórmula, excepto que D es un átomo de halógeno, con un nitrilo no metálico covalente o con
10 sustancias que forman dicho nitrilo bajo las condiciones de reacción, en presencia de un catalizador de cobre y de un aceptor de ácido.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorante azoico está libre de grupos solubilizantes en agua.
15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque B es un radical p-aminofenilo N-sustituido.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el átomo de halógeno es
20 bromo.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el nitrilo no metálico tiene la fórmula:



25 en donde G representa hidrógeno o un grupo $R - \overset{\overset{X}{|}}{\underset{\underset{Y}{|}}{C}} -$ en donde

X es hidrógeno o halógeno o R_1 , Y es un grupo electronegativo, o X e Y tomados conjuntamente son =NH, =S ó =O, y R y R_1 , que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o grupos alquilo, arilo, aralquilo o cicloalquilo, opcionalmente sustituidos; ó

una sal del mismo en donde el metal está unido a G cuando G no es hidrógeno.

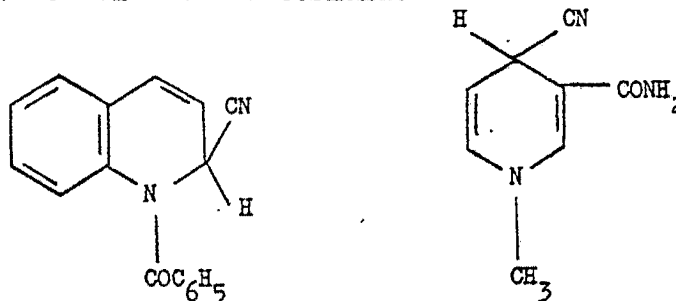
5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque Y es halógeno, ciano, hidroxilo, alquilsulfonilo, $-\text{COOR}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ó $-\text{CH}=\text{CHR}_2$ en donde R_2 es un grupo alquilo.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque X es hidrógeno o R_1 e Y es $-\text{OH}$.

10 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el nitrilo no metálico es glicolonitrilo, lactonitrilo o cianohidrina de acetona.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el nitrilo no metálico es un derivado dihidro de un compuesto aromático o heteroaromático que contiene un grupo ciano como un sustituyente en el anillo.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el nitrilo no metálico es un compuesto de Reissert de fórmula:



20 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la cantidad usada de nitrilo no metálico es de 1 a 5 equivalentes químicos del átomo de halógeno reemplazable.

25 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la cantidad usada de ni-

trilo no metálico es de 1 a 2 equivalentes químicos del halógeno reemplazable.

5 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el catalizador de cobre es un compuesto cuproso.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la cantidad usada de catalizador de cobre es de 0,01 a 0,1 moles/mol de colorante.

10 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el aceptor de ácido es una base orgánica o un óxido metálico debilmente básico o una sal inorgánica debilmente básica.

15 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque el aceptor de ácido se usa en la cantidad mínima necesaria para neutralizar la cantidad de ácido presente.

20 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el nitrilo no metálico se forma in situ por reacción de un aldehído o cetona con un cianuro metálico o complejo del mismo, formándose simultáneamente el aceptor de ácido.

18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque está presente un disolvente orgánico.

25 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque está presente un catalizador de transferencia de fases.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque la reacción se efectua

a una temperatura de 40 a 200°C.

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque la temperatura es inferior a 130°C.

5 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el nitrilo no metálico es una cianohidrina y la reacción se efectúa a una temperatura de 60 a 100°C.

10 23.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 17, caracterizado porque el colorante azoico en donde D es un átomo de halógeno, se hace reaccionar con un cianuro metálico, opcionalmente en forma de un complejo, y un aldehído o cetona que se combina con el cianuro metálico para formar una cianohidrina y un aceptor de ácido bajo las condiciones de reacción, estando presente un catalizador de cobre.

15 24.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque el catalizador de cobre se proporciona por el cianuro metálico o complejo del mismo que contiene cobre.

25.- Procedimiento para preparar colorantes azoicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 de Mayo de 1979

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GÓMEZ ASESA Y POMAÑO

p. p. Firmado: J. Sueres

