

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 926**

51 Int. Cl.:

C09B 29/00 (2006.01)

C09B 29/08 (2006.01)

C09B 29/36 (2006.01)

D06P 1/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2010 E 10785013 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2513229**

54 Título: **Tintes azoicos dispersos, procedimiento para la preparación de los mismos y uso de los mismos**

30 Prioridad:

16.12.2009 EP 09179457

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.06.2014

73 Titular/es:

**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH (100.0%)
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**PETERMANN, RALF;
LAUK, URS;
MURER, KEVIN y
SUPPIGER, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 467 926 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

TINTES AZOICOS DISPERSOS, PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS MISMOS Y USO DE LOS MISMOS

DESCRIPCIÓN

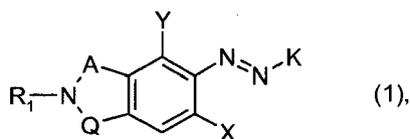
5 La presente invención se refiere a tintes azoicos dispersos basados en aminas de N-alkuil-1,1,3-triox-2,3-dihidrobenzotiazoles (N-alkuilsacarinas) como componente de diazotación, a un procedimiento para la preparación de tales tintes y al uso de los mismos en la tinción o el estampado de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y especialmente sintéticos, más especialmente materiales textiles.

10 Se conocen tintes azoicos basados en aminas de N-alkuil-1,1,3-triox-2,3-dihidrobenzotiazoles como componente de diazotación, por ejemplo, de la patente estadounidense n.º 3.878.189. Sin embargo, se ha encontrado que las tinciones o los estampados obtenidos usando los tintes conocidos actualmente no satisfacen en todos los casos los requisitos actuales, especialmente con respecto a solidez a la luz y solidez al lavado. Por tanto existe una necesidad de tintes nuevos que tengan especialmente buenas propiedades de solidez al lavado.

15 El documento US 3878189 se refiere a compuestos azoicos dispersos, en los que derivado de 1,1-dióxido de 1,2-benzotiazolona como componente diazoico acoplado a diversos componentes de acoplamiento heterocíclicos o carbocíclicos.

20 Sorprendentemente, se encontró que los tintes azoicos basados en N-alkuilsacarinas como componente de diazotación mostraban muy buena solidez a la luz y excelentes resultados de solidez al lavado.

25 La presente invención se refiere a tintes de fórmula



en la que o bien A es -CO- y Q es -SO₂- o bien A es -SO₂- y Q es -CO-,

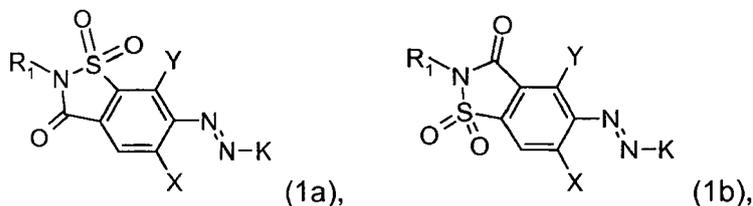
30 R₁ indica alquilo C₁-C₆, bencilo, alilo, -C_nH_{2n}-COOR o -C_nH_{2n}-CN, en los que n es un número de desde 1 hasta 3 y R representa hidrógeno o alquilo C₁-C₆,

X es nitro, ciano o halógeno,

35 Y es hidrógeno, nitro, ciano o halógeno, y

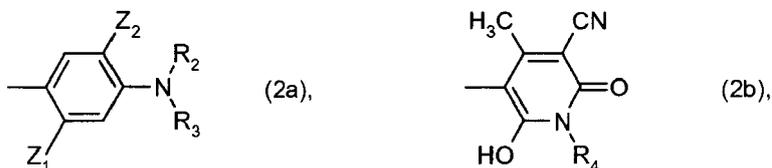
K es el radical de un componente de acoplamiento de la serie de benceno, naftaleno, pirazolona, 6-hidroxipiridona-(2) o arilamida del ácido acetoacético.

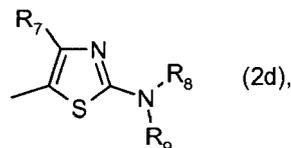
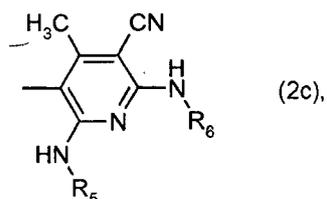
40 Dependiendo de la posición de los sustituyentes en el resto fenilo del componente de diazotación, los tintes según la invención corresponden a la fórmula (1a) o (1b)



45 en las que R₁, X, Y y K son tal como se definieron anteriormente.

Se da preferencia a los tintes de fórmula (1), en los que K indica un radical de fórmula (2a) - (2d)





en las que Z₁ es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con uno o más grupos alquilcarboniloxilo C₁-C₃, bencilo, -NH-SO₂-R₁₀ o -NH-CO-R₁₁, siendo R₁₀ y R₁₁ metilo o etilo,

5 Z₂ es hidrógeno, halógeno o alcoxilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con uno o más grupos alquilcarboniloxilo C₁-C₃,

10 R₂ y R₃ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, vinilo, alilo o alquilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, ciano, alquilcarboniloxilo C₁-C₆, alquilocarbonilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₄,

R₄ es hidrógeno, vinilo, alilo o alquilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con ciano, carboxilo, hidroxilo, alcoxilo C₁-C₆, alcoxialcoxilo C₂-C₈ o arilo C₆-C₂₄,

15 R₅ y R₆ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, vinilo, alilo o alquilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con ciano, carboxilo, hidroxilo, alcoxi C₁-C₆, alcoxialcoxi C₂-C₈ o arilo C₆-C₂₄,

R₇ es alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₂₄ o bencilo, y

20 R₈ y R₉ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, vinilo, alilo o alquilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con ciano-, carboxilo, hidroxilo, alcoxi C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₄.

Cualquier radical que indica alquilo puede ser un radical alquilo de cadena lineal o ramificado.

25 Los ejemplos de grupos alquilo incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo y n-hexilo.

Alcoxilo C₁-C₆ puede ser, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, iso-butoxilo, sec-butoxilo, terc-butoxilo, n-pentoxilo, neopentoxilo o n-hexoxilo.

30 Cualquier radical que indica halógeno puede ser flúor, cloro o bromo.

Los grupos arilo C₆-C₂₄ son, por ejemplo, fenilo, toliilo, mesitilo, isitilo, naftilo y antrilo.

35 Y es preferiblemente hidrógeno o bromo.

R₁ es preferiblemente etilo.

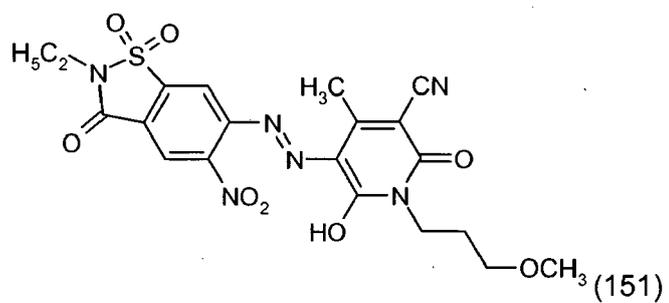
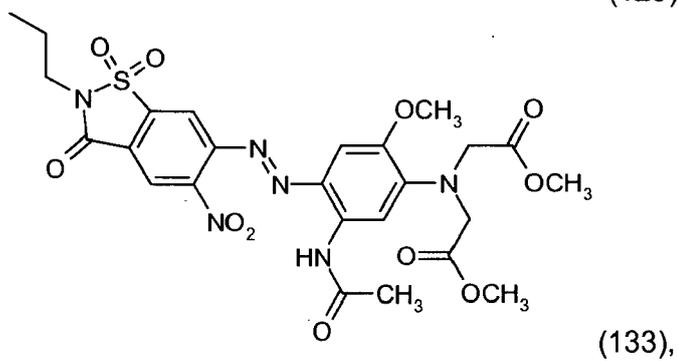
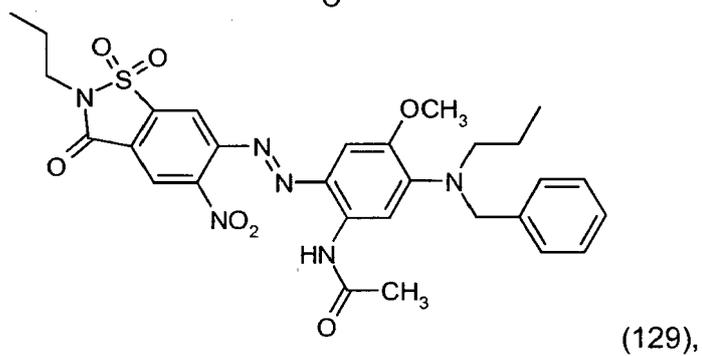
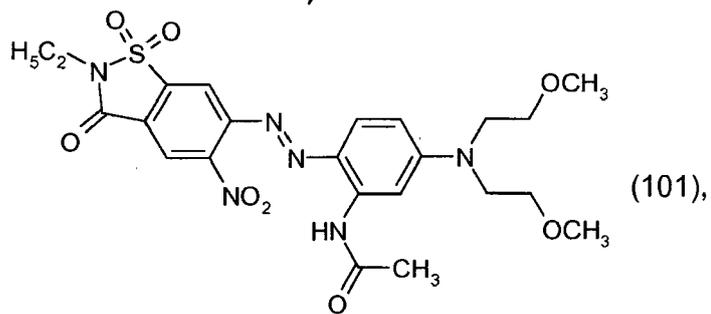
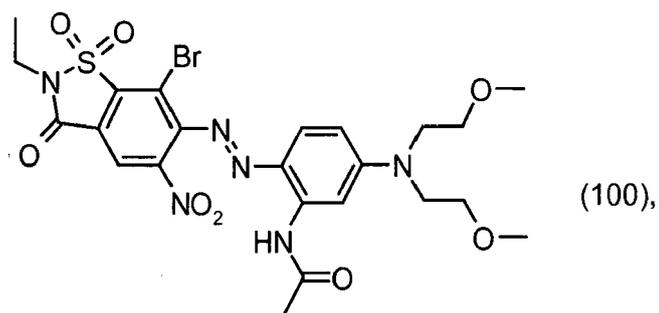
40 Se da preferencia a tintes azoicos de fórmula (1), en los que K indica un radical de fórmula (2a), en el que Z₁ es metilo o acetilamino, Z₂ representa hidrógeno o metoxilo y R₂ y R₃ son cada uno independientemente del otro etilo, n-propilo, alilo, 2-metoxietilo, 2-cianoetilo, bencilo o metoxicarbonilmetilo.

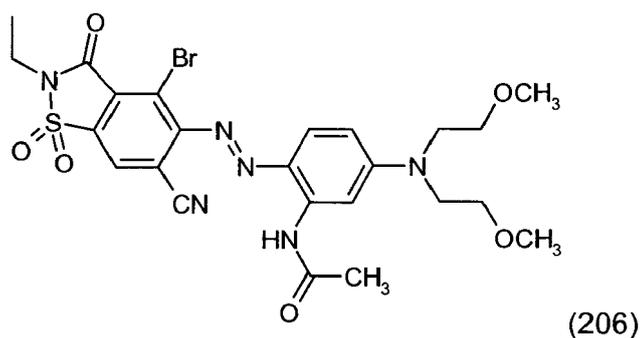
Se da preferencia adicional a tintes azoicos de fórmula (1), en los que K indica un radical de fórmula (2b), en el que R₄ es etilo o 3-metoxipropilo.

45 Otra realización preferida es un tinte azoico de fórmula (1), en el que K indica un radical de fórmula (2c), en el que R₅ y R₆ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, 2-metoxietilo, 3-metoxipropilo, 3-(2-metoxietoxi)propilo, fenilo o bencilo.

50 Se da preferencia adicional a tintes azoicos de fórmula (1), en los que K indica un radical de fórmula (2d), en el que R₇ es fenilo y R₈ y R₉ indican etilo.

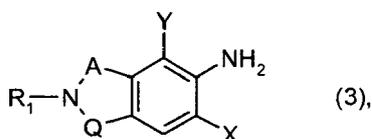
Se prefieren particularmente tintes de fórmula





La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un tinte azoico de fórmula (1) según la reivindicación 1, que comprende diazotar un compuesto de fórmula (3)

5



en la que R₁ y A, Q, X e Y son tal como se definieron anteriormente, según un método convencional y entonces acoplar el compuesto diazotado con un componente de acoplamiento de fórmula K-H, en el que K es tal como se definió en la reivindicación 1.

10

Los componentes de diazotación (3) pueden prepararse de la siguiente manera:

Compuestos de partida adecuados son 5-nitrosacarina (5-nitro-1,1-dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona) o 6-nitrosacarina (6-nitro-1,1-dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona), que pueden prepararse tal como se describe en J. Macromol. Sci., A3(5), págs. 941 - 958 (1969).

15

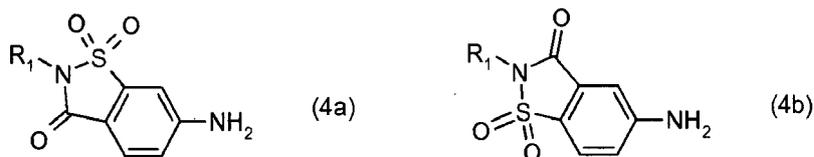
Las nitrosacarinas se alquilan según Eur. J. Org. Chem. 2006, 4483-4489.

20

La alquilación puede llevarse a cabo usando halogenuros de alquilo o sulfatos de alquilo en dimetilformamida que contiene carbonato de sodio a 100°C.

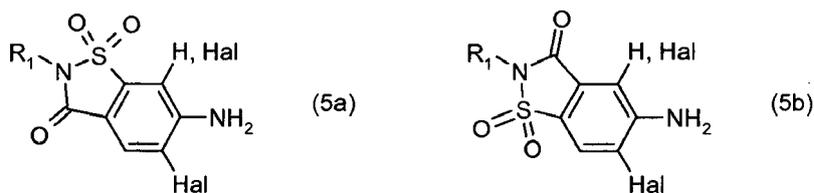
La siguiente reducción puede realizarse, por ejemplo, con estaño o hierro en ácido clorhídrico, proporcionando así los compuestos de fórmula (4a) o (4b):

25



Las aminosacarinas pueden mono o dihalogenarse. La halogenación puede llevarse a cabo, por ejemplo, haciendo reaccionar los compuestos de fórmula (4a) o (4b) con acetato de sodio y halógeno en ácido acético a de 90 a 100°C. Esto conduce a compuestos de diazotación (5a) y (5b)

30

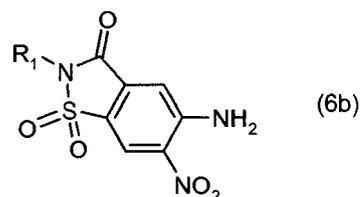
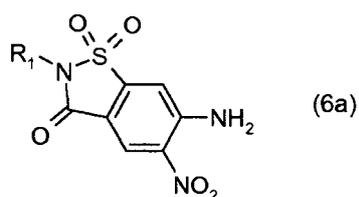


con Hal = Cl, Br.

35

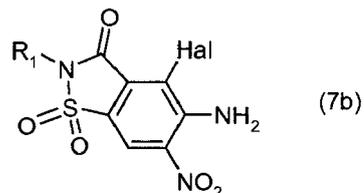
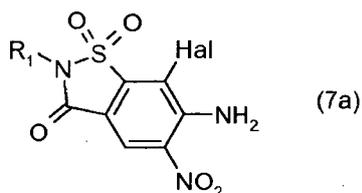
Los compuestos (4a) y (4b) también pueden sustituirse con un grupo nitro. Antes de la reacción de nitración, puede protegerse el compuesto amino mediante reacción con anhídrido acético o cloroformatos de alquilo. La nitración se realiza con ácido nitrosulfúrico en ácido sulfúrico a de 60 a 90°C. La desprotección en medio ácido o ligeramente básico conduce a compuestos de diazotación (6a) y (6b).

40



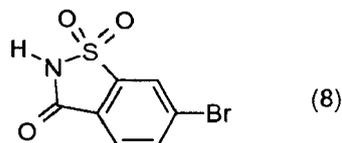
El compuesto (6a) y (6b) puede halogenarse adicionalmente proporcionando así los compuestos de diazotación (7a) y (7b)

5



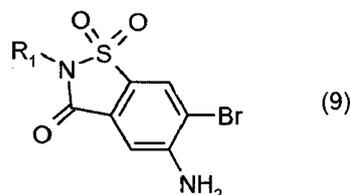
Otra ruta para la síntesis de compuestos de diazotación comienza a partir de 6-bromosacarina (6-bromo-1,1-dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona) (8), que puede prepararse según Bioorg. Med. Chem. 13, 949-961 (2005).

10



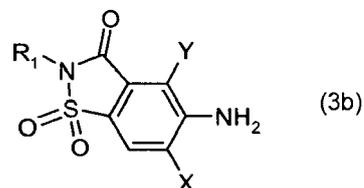
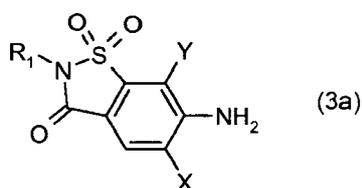
La alquilación de (8) puede realizarse halogenuros de alquilo o sulfatos de alquilo y carbonato de álcali en dimetilformamida a 100°C, seguido por nitración con ácido nitrosulfúrico en ácido sulfúrico. Después de esto, se reducen los compuestos de bromo/nitro, por ejemplo, con estaño o hierro en ácido clorhídrico para formar los compuestos de diazotación (9), en los que R₁ es tal como se describió anteriormente.

15



La diazotación de los compuestos de fórmula (3a) y (3b),

20



en las que R₁, X e Y son tal como se definieron anteriormente,

25

puede llevarse a cabo de una manera conocida *per se*, por ejemplo con nitrito de sodio en un medio ácido acuoso, por ejemplo un medio acuoso de ácido clorhídrico o medio acuoso de ácido sulfúrico. Sin embargo la diazotación también puede llevarse a cabo usando otros agentes de diazotación, por ejemplo ácido nitrosulfúrico. Un ácido adicional puede estar presente en el medio de reacción en el procedimiento de diazotación, por ejemplo ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico o una mezcla de tales ácidos, por ejemplo una mezcla de ácido propiónico y ácido acético. La diazotación se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas de desde -10 hasta +30°C, por ejemplo desde 0°C hasta temperatura ambiente.

30

Los compuestos mono o diciano-azoicos pueden prepararse según el método descrito en el documento W02004044058 mediante un intercambio bromo/ciano de los compuestos mono o dibromo-azoicos ((1a) o (1 b) con X = Br; Y = H, Br) mediante reacción con cianuro de sodio o cobre en dimetilsulfóxido.

35

Los tintes según la invención pueden usarse para teñir o estampar materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y especialmente sintéticos, más especialmente materiales textiles. Materiales textiles compuestos de tejidos mezclados que comprenden tales materiales de fibra hidrófobos semisintéticos o sintéticos también pueden teñirse o estamparse usando los tintes según la invención.

5 Los materiales de fibra semisintéticos que se tienen en cuenta son, especialmente, 2½-acetato de celulosa y triacetato de celulosa.

10 Materiales de fibra hidrófobos sintéticos consisten especialmente en poliésteres lineales, aromáticos, por ejemplo aquellos de ácido tereftálico y glicoles, especialmente etilenglicol, o productos de condensación de ácido tereftálico y 1,4-bis(hidroxi metil)ciclohexano; de policarbonatos, por ejemplo aquellos de α,α -dimetil-4,4-dihidroxi-difenilmetano y fosgeno, y de fibras basadas en poli(cloruro de vinilo) o en poliamida.

15 La aplicación de los tintes según la invención a los materiales de fibra se efectúa según métodos de tinción conocidos. Por ejemplo, materiales de fibra de poliéster se tiñen en el procedimiento de agotamiento a partir de una dispersión acuosa en presencia de dispersantes aniónicos o no iónicos habituales y, opcionalmente, agentes de hinchamiento (portadores) habituales a temperaturas de desde 80 hasta 140°C. El 2½-acetato de celulosa se tiñe preferiblemente a desde 65 hasta 85°C y el triacetato de celulosa a temperaturas de desde 65 hasta 115°C.

20 Los tintes según la invención no colorearán lana y algodón presentes al mismo tiempo en el baño de tinción o colorearán tales materiales sólo levemente (muy buena restricción) de modo que también pueden usarse satisfactoriamente en la tinción de tejidos mezclados de poliéster/lana y poliéster/fibra celulósica.

25 Los tintes según la invención son adecuados para teñir según el procedimiento de termosol, en el procedimiento de agotamiento y para procedimientos de estampado.

En tales procedimientos, dichos materiales de fibra pueden estar en una variedad de formas de procesamiento, por ejemplo en forma de fibras, hilos o materiales textiles no tejidos, tejidos o de punto.

30 Es ventajoso convertir los tintes según la invención en una preparación de tinte antes de su uso. Para este fin, se tritura el tinte de modo que su tamaño de partícula es en promedio de desde 0,1 hasta 10 micrómetros. La trituración puede llevarse a cabo en presencia de dispersantes. Por ejemplo, se tritura el tinte secado junto con un dispersante o se amasa para dar una forma de pasta junto con un dispersante y entonces se seca a vacío o mediante atomización. Tras añadir agua, las preparaciones resultantes pueden usarse para preparar pastas de estampado y
35 baños de tinción.

40 Para el estampado, se usarán espesantes habituales, por ejemplo productos naturales modificados o no modificados, por ejemplo alginatos, goma británica, goma arábiga, goma cristalina, harina de semilla de algarroba, goma tragacanto, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, almidón o productos sintéticos, por ejemplo poliacrilamidas, poli(ácido acrílico) o copolímeros de los mismos o poli(alcoholes vinílicos).

45 Los tintes según la invención confieren a dichos materiales, especialmente a materiales de poliéster, tonos de color uniformes que tienen muy buenas propiedades de solidez en uso tales como, especialmente, buena solidez a la luz, solidez al termofijado, solidez al plegado, solidez a cloro y solidez a la humedad, por ejemplo solidez al agua, a la transpiración y al lavado; las tinciones acabadas de caracterizan adicionalmente por una muy buena solidez a la fricción. Sebe poner especial énfasis a las buenas propiedades de solidez de las tinciones obtenidas con respecto a la transpiración y, especialmente, al lavado.

50 Los tintes según la invención también pueden usarse satisfactoriamente en la producción de tonos mixtos junto con otros tintes.

Además, los tintes y las mezclas de tintes según la invención también son muy adecuados para teñir materiales de fibra hidrófobos a partir de CO₂ supercrítico.

55 La presente invención se refiere al uso mencionado anteriormente de los tintes según la invención así como a un procedimiento para la tinción o el estampado de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos o sintéticos, especialmente materiales textiles, procedimiento en el que se aplica un tinte según la invención a dichos materiales o se incorpora en los mismos. Dichos materiales de fibra hidrófobos son preferiblemente materiales de poliéster textiles. Sustratos adicionales que pueden tratarse mediante el procedimiento según la invención y condiciones de
60 procedimiento preferidas pueden encontrarse anteriormente en el presente documento en la descripción más detallada del uso de los tintes según la invención.

65 La invención también se refiere a materiales de fibra hidrófobos, preferiblemente materiales textiles de poliéster, teñidos o estampados mediante dicho procedimiento.

Además, los tintes según la invención son adecuados para procedimientos de reproducción modernos, por ejemplo

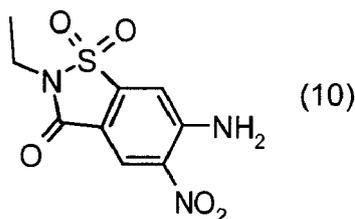
estampado por transferencia térmica.

Los ejemplos a continuación sirven para ilustrar la invención. Las partes en los mismos son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario. Las temperaturas se facilitan en grados centígrados. La relación entre partes en peso y partes en volumen es la misma que entre gramos y centímetros cúbicos.

I. Ejemplos de preparación

10 I.1 Síntesis de precursores:

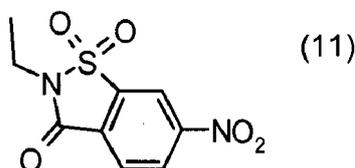
I.1.1 Síntesis de componente de diazotación (10)



15 La primera etapa de la síntesis de (10), la preparación de 6-nitrosacarina (6-nitro-1,1-dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona), se realiza según J. Macromol. Sci., A3(5), págs. 941 - 958 (1969).

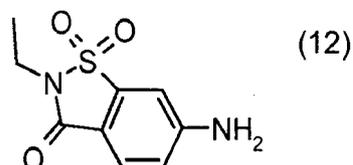
20 En la segunda etapa, se alquila la 6-nitrosacarina según el siguiente procedimiento: se colocan 180 g de 6-nitrosacarina en 500 ml de dimetilformamida. Entonces se añaden 40 g de carbonato de sodio y 120 g de bromuro de etilo. Se calienta la disolución resultante a 80°C durante dos días. Tras enfriar, se vierte la mezcla en 3 l de agua y se agita durante 30 minutos adicionales. Se retira la mezcla de reacción por filtración y se seca la torta de filtro a vacío.

25 Rendimiento: 100 g de N-etil-6-nitro-1,1-dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona (11).



30 Se colocan 20 g de N-etil-6-nitrosacarina (11) en 90 ml de ácido clorhídrico (al 32%) y 60 ml de acetona. Se añaden 23 g de granulado de estaño y se calienta la suspensión así obtenida a de 60 a 70°C durante 2,5 h. Tras enfriar hasta 2°C, se añade carbonato de sodio hasta la precipitación completa del producto. Se retira la mezcla de reacción por filtración y se lava la torta de filtro dos veces con agua y con disolución de bicarbonato de sodio y entonces se seca a vacío.

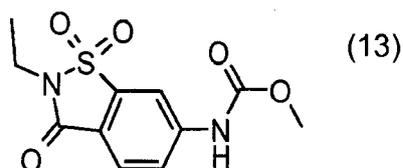
35 Rendimiento: 18 g de N-etil-6-amino-1,1-dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona (12).



40 La nitración de N-etil-6-aminosacarina (12) en la posición 5 requiere la protección del grupo amino:

45 Se añaden 45,6 g de N-etil-6-aminosacarina (12) y 18,5 g de piridina a 120 ml de dimetilformamida (DMF). Se enfría la mezcla de reacción hasta -12°C. Entonces se añade gota a gota cloroformiato de etilo. Tras agitar durante 2,5 h, se vierte la mezcla de reacción en 500 g de hielo y agua. Se añade agua hasta un volumen total de 1500 ml. Se agita la mezcla resultante a 60°C, se enfría y se retira por filtración. Se lava la torta de filtro con 1 l de agua y se seca a vacío.

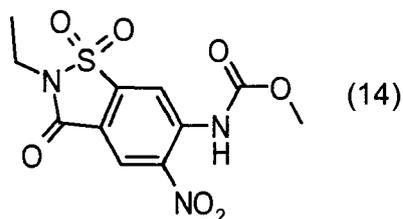
Rendimiento: 52,8 g de N-etil-(6-metoxicarbonilamino)sacarina (13).



Nitración del compuesto (13):

- 5 Se llevan 52,8 g de la amina protegida (13) a 250 g de ácido sulfúrico. Tras enfriar hasta 1°C, se añaden gota a gota 30 g de ácido nitrosulfúrico (HNO₃ al 47%). Se agita la mezcla a de 0 a 5°C durante 15 min. Tras calentar hasta temperatura ambiente, se agita la mezcla a esta temperatura durante otras 2 h y entonces se vierte en 1500 ml de hielo y agua. Se lavan los cristales de color amarillo, obtenidos tras filtración, con agua hasta volverse neutros y se secan a vacío. Rendimiento: 55,6 g de N-etil-5-nitro-(6-metoxicarbonilamino)sacarina (14).

10



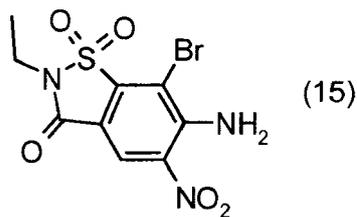
Se añaden 10 g del compuesto nitro-amino protegido (14) a 30 ml de ácido sulfúrico (al 97%). Se calienta la mezcla a 100°C durante 2,25 h, se enfría, se vierte en 300 ml de agua y se retira por filtración. Se lava la torta de filtro hasta volverse neutra y se seca a vacío. Rendimiento: 6,2 g de N-etil-5-nitro-6-aminosacarina (10).

15



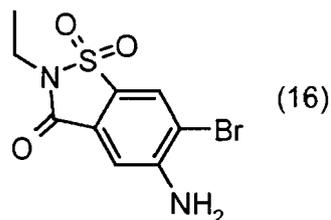
Se añaden 18 g de N-etil-5-nitro-6-aminosacarina (10) y 8,2 g de acetato de sodio a 200 g de ácido acético. Se añade gota a gota una disolución de 16,1 g de bromo en 100 g de ácido acético a temperatura ambiente. Tras agitar durante 30 minutos adicionales, se añaden 300 g de agua y 100 g de hielo. Se retira el sólido por filtración, se lava con 300 g de agua y se seca a vacío. Rendimiento: 24 g de N-etil-5-nitro-6-amino-7-bromosacarina (15).

20

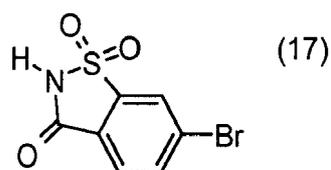


25

I.1.2 Síntesis de componente de diazotación (16)

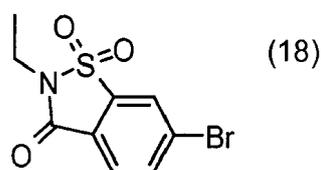


- 30 La primera etapa de la síntesis de (16), la preparación de 6-bromo sacarina (6-bromo-1,1-dioxo-1,2-benzotiazol-3-ona) (17) se realiza según Bioorg. Med. Chem. 13 (2005), 949-961.



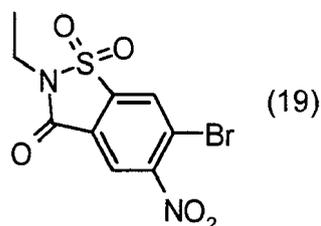
En la segunda etapa, se alquila 6-bromo-sacarina según el siguiente procedimiento: se llevan 60,5 g de 6-bromo-sacarina (17) a 260 ml de dimetilformamida. Tras la adición de 74,8 g de bromoetano, 32,0 g de carbonato de potasio y 2,6 g de yoduro de sodio, se calienta la mezcla hasta 100°C durante una hora. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añade la mezcla a 1,5 l de agua. Tras esto se lava el matraz de reacción dos veces con 100 ml de agua. Se retiran por filtración las mezclas acuosas combinadas y se añade el sólido filtrado a 730 ml de agua. Tras agitar durante media hora, se filtra otra vez. Se seca el compuesto a vacío.

10 Rendimiento: 54 g de N-etil-6-bromosacarina (18).



Nitración de N-etil-6-bromosacarina:

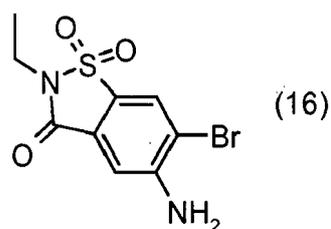
15 Se llevan 30,4 g de N-etil-6-bromosacarina (18) a 120 g de óleum (al 20%). Se añaden gota a gota 40 g de ácido nitrosulfúrico, de modo que la temperatura de la mezcla no supera los 55°C. Entonces se agita la mezcla de reacción durante 4,5 h a 70°C. Tras añadir 7,2 g de ácido nitrosulfúrico, se agita la mezcla a 80°C durante 24 h. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añade gota a gota la mezcla de reacción a 300 g de hielo, 300 g de agua y 32 g de ácido sulfámico. Se mantiene la temperatura entre 0 y 10°C con un baño de hielo y añadiendo 300 g de hielo adicional. Tras la filtración se lava el producto hasta volverse neutro y se seca a vacío. Rendimiento: 28,3 g de N-etil-6-bromo-5-nitrosacarina (19).



25 Se añaden 20 g de N-etil-6-bromo-5-nitrosacarina (19) a 72 g de ácido clorhídrico. Posteriormente, se añaden 40 ml de metanol y 13 g de granulado de estaño. Se aumenta la temperatura hasta 75°C en el plazo de dos horas y se agita la mezcla durante 8 h a esta temperatura, se enfría hasta temperatura ambiente y se retira por filtración. Se disuelve el residuo del filtro en 200 ml de dimetilformamida y se precipita con 200 ml de agua. Se retira el producto otra vez por filtración y se seca a vacío.

30

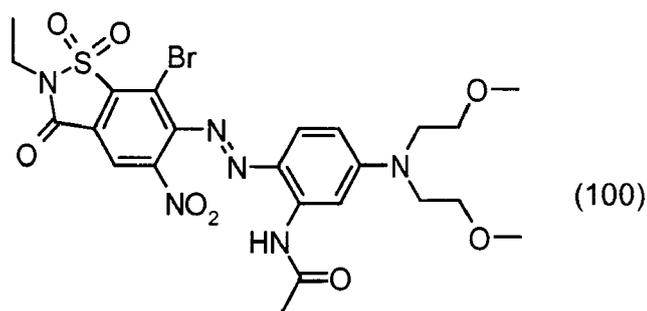
Rendimiento: 10 g de N-etil-6-bromo-5-aminosacarina (16).



35

I.2 Síntesis de tintes

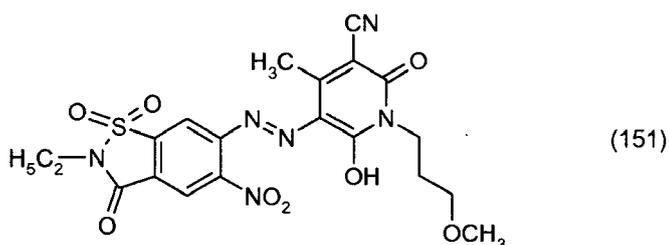
I.2.1 Materia colorante de fórmula (100)



Se añaden 5,8 g de N-etil-5-nitro-6-amino-7-bromosacarina (15) a una mezcla de 5 g de hielo y 25 g de ácido sulfúrico (al 97%). Se añaden gota a gota 5,1 g de ácido nitrosilsulfúrico (al 40% en ácido sulfúrico) de modo que la temperatura no supera los 4°C. Se agita la mezcla a 4 -10°C durante 6 h; después de esto se añaden 15 g de ácido sulfúrico (al 100%) para disolver la sal de diazonio completamente. Entonces se añade gota a gota la disolución de la sal de diazonio a una mezcla de 31 g de agua, 2,8 g de ácido sulfúrico (al 97%), 9,5 g de ácido acético y 4,1 g de 3-[di-(2-metoxietil)amino]-acetanilida a 10°C. Se añaden 150 g de agua tras agitar a temperatura ambiente durante la noche. Se filtra la mezcla y se lava la torta de filtro hasta volverse neutra y se seca a vacío.

Rendimiento: 6 g; ¹H-RMN (DMSO-d₆, 250 MHz): δ = 8,55 (s, 1 H, H aromát.), 7,98 (s, 1 H, H aromát.), 7,63, 6,86 (AB, 2H, H aromát.), 3,82 (m, 2H, NCH₂), 3,76 (m, 2H, CH₂), 3,60 (m, 2H, CH₂), 3,29 (s, 3H, OCH₃), 2,21 (s, 3H, CH₃), 1,35 (t, 3H, CH₃).

1.2.2 Materia colorante de fórmula (151)



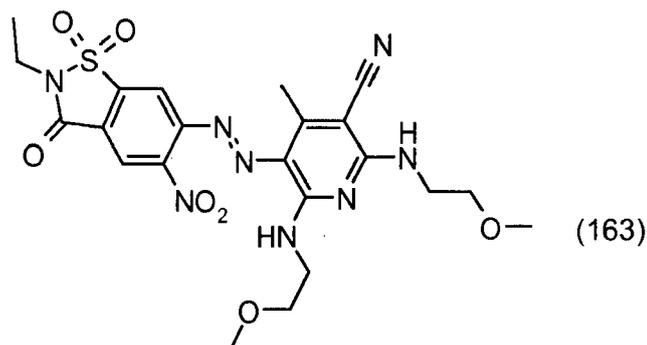
Se añaden 5,0 g de N-etil-5-nitro-6-aminosacarina (10) a una mezcla de 6 g de hielo y 26 g de ácido sulfúrico (al 97%). Posteriormente, se añaden gota a gota 5,4 g de ácido nitrosilsulfúrico (al 40% en ácido sulfúrico) a -1°C y se agita la mezcla a de 0 a 5°C durante 40 min.

Entonces se añade gota a gota la disolución a una mezcla de 35 g de agua, 3,1 g de ácido sulfúrico (al 96%) y 3,5 g de 1-(3-metoxipropil)-6-hidroxi-4-metil-2-oxo-1,2-dihidro-piridin-3-carbonitrilo a de -3 a 3°C durante 3 h. Tras completarse la adición, se filtra la mezcla y se lava la torta de filtro hasta volverse neutra. Se seca el compuesto a vacío.

Rendimiento: 5 g.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8,95 (s, 1H, H aromát.), 8,55 (s, 1H, H aromát.), 4,15 (m, 2H, NCH₂), 3,91 (m, 2H, NCH₂), 3,48 (m, 2H, CH₂), 3,28 (s, 3H, OCH₃), 2,78 (s, 3H, CH₃), 1,93 (m, 2H, CH₂), 1,48 (t, 3H, CH₃).

1.2.3 Materia colorante de fórmula (163)

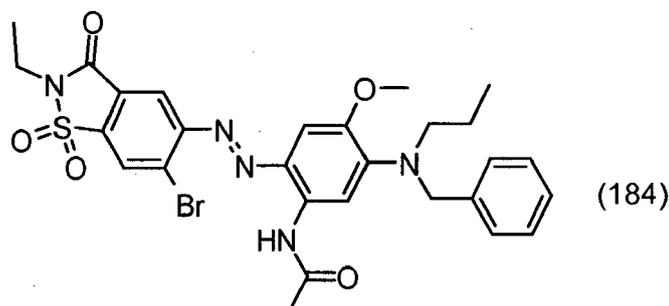


Se añaden 4,0 g de N-etil-5-nitro-6-aminosacarina (10) a una mezcla de 5 g de hielo y 25 g de ácido sulfúrico (al 97%). Se añaden gota a gota 5,4 g de ácido nitrosilsulfúrico (al 40% en ácido sulfúrico) a 0°C y se agita la mezcla a 0°C durante 20 min. Entonces se añade gota a gota la disolución de la sal de diazonio a una mezcla de 28 g de agua, 2,5 g de ácido sulfúrico (al 96%) y 3,6 g de 2,6-bis-(2-metoxietilamino)-4-metilnicotinonitrilo a de -2 a 0°C durante 3 h. Tras completarse la adición, se calienta la mezcla hasta temperatura ambiente en el plazo de 3,5 h. Posteriormente, se filtra y se lava la torta de filtro hasta volverse neutra y se seca a vacío.

Rendimiento: 3 g.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8,44 (s, 1H, H aromát.), 8,35 (s, 1H, H aromát.), 6,27 (t, 1H, NH), 3,87 (m, 4H, NCH₂), 3,77 (m, 2H, CH₂), 3,68 (m, 2H, CH₂), 3,60 (m, 2H, CH₂), 3,41 (s, 6H, OCH₃), 2,75 (s, 3H, CH₃), 1,47 (t, 3H, CH₃).

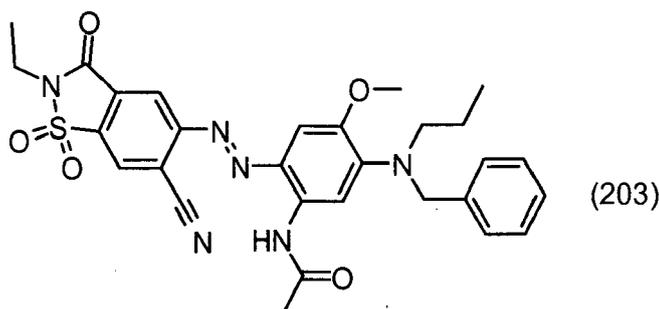
I.2.4 Materia colorante de fórmula (184)



Se añaden 3,5 g de N-etil-6-bromo-5-aminosacarina (16) a una mezcla de 15,9 g de ácido sulfúrico (al 96%) y 0,66 g de ácido acético. Se añaden gota a gota 4,0 g de ácido nitrosilsulfúrico (al 40% en ácido sulfúrico) a 2°C durante 15 minutos y se agita la mezcla a 2°C durante tres horas. Posteriormente, se añade gota a gota la disolución de la sal de diazonio a una mezcla de 25 g de agua, 28,9 g de ácido acético, 1,6 g de ácido sulfámico y 4,1 g de 3-(N-bencil-N-propilamino)-4-metoxiacetanilida a de 3 a 6°C (adición de hielo) y un valor de pH de 1,45 a 1,6 (adición de disolución de hidróxido de sodio al 30%). Tras agitar a pH = 2 durante una hora, se filtra la mezcla y se lava la torta de filtro hasta volverse neutra. Se seca el producto a vacío y se usa para la síntesis del compuesto 193 sin lavado adicional.

Rendimiento: 5 g.

I.2.5 Materia colorante de fórmula (203)



Se añaden 3,6 g de compuesto (184) a una mezcla de 31 ml de piridina y 1,5 g de anhídrido acético. Se añaden 0,55 g de cianuro de cobre (I) y se calienta la mezcla hasta 70°C durante 4,5 h. Tras enfriar hasta 4°C, se añaden 50 g de agua. Se filtra la mezcla y se lava con 25 ml de agua y 25 ml de metanol. Se seca el producto a vacío.

Rendimiento: 2,7 g.

¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz): δ = 8,42 (s, 1 H, H aromát.), 8,37 (s, 1H, H aromát.), 8,17 (s, 1 H, H aromát.), 7,35 - 7,28 (m, 6H, H aromát.), 2,21 (s, 2H, CH₂), 3,86 (m, 2H, NCH₂), 3,82 (s, 3H, OCH₃), 3,48 (t, 2H, CH₂), 2,33 (s, 3H, CH₃), 1,80 (m, 2H, CH₂), 1,47 (t, 3H, CH₃), 0,96 (t, 3H, CH₃).

Los tintes de las fórmulas (100) - (216) enumerados en las siguientes tablas 1 - 6 pueden prepararse según los métodos descritos anteriormente.

Tabla 1: Materias colorantes de fórmula (1aa)

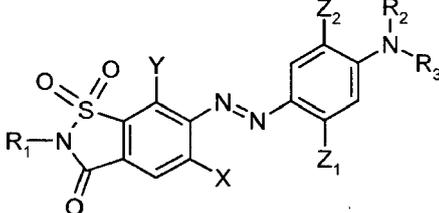
								
Tinte	R ₁	X	Y	Z ₁	Z ₂	R ₂	R ₃	λ _{máx} /nm
100	C ₂ H ₅	NO ₂	Br	HNCOCH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	558
101	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	548
102	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	546
103	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	531
104	C ₂ H ₅	NO ₂	Br	HNCOCH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	564
105	C ₂ H ₅	NO ₂	CN	HNCOCH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	598
106	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	576
107	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	582
108	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	596
109	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	582
110	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	554
111	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	588
112	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	546
113	C ₂ H ₅	NO ₂	Br	CH ₃	H	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	577
114	C ₂ H ₅	NO ₂	Br	H	H	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ OOCCH ₃	556
115	C ₂ H ₅	NO ₂	Br	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH ₂ CN	571
116	C ₂ H ₅	Br	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	506
117	C ₂ H ₅	Br	Br	HNCOCH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	478
118	C ₂ H ₅	Br	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	504
119	C ₂ H ₅	CN	CN	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	636
120	C ₂ H ₅	CN	CN	HNCOCH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	618
121	C ₂ H ₅	CN	CN	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	638
122	C ₂ H ₅	Br	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	534
123	C ₂ H ₅	Br	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	512
124	C ₂ H ₅	Br	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	502
125	C ₂ H ₅	CN	CN	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	636
126	C ₂ H ₅	CN	CN	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	638
127	C ₂ H ₅	CN	CN	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	638
128	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	584
129	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	588
130	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	584
131	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	582
132	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	598
133	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	577
134	C ₂ H ₅	NO ₂	H	HNCOCH ₃	H	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	546
135	C ₂ H ₅	Br	Br	HNCOCH ₃	H	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	442
136	C ₂ H ₅	Br	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	487
137	C ₂ H ₅	CN	CN	HNCOCH ₃	H	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	558
138	C ₂ H ₅	CN	CN	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	592
139	C ₂ H ₅	NO ₂	Cl	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	604
140	C ₂ H ₅	NO ₂	Cl	HNCOCH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	568
141	C ₂ H ₅	NO ₂	Cl	HNCOCH ₃	H	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	570
142	C ₂ H ₅	NO ₂	Cl	HNCOCH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	556
143	C ₂ H ₅	NO ₂	Cl	HNCOCH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	558
144	CH ₃	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	600
145	CH ₃	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	586
146	CH ₃	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	588
147	CH ₃	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	590
148	CH ₃	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	584
149	CH ₃	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	XXX

Tabla 2: Materias colorantes de fórmula (1ab)

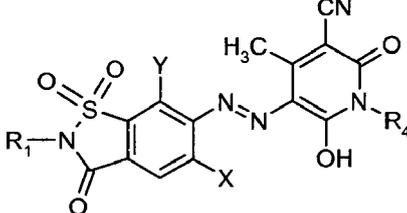
					
Tinte	R ₁	X	Y	R ₄	λ _{máx} /nm
150	C ₂ H ₅	NO ₂	H	C ₂ H ₅	435
151	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	438
152	C ₂ H ₅	Br	Br	C ₂ H ₅	408
153	C ₂ H ₅	Br	Br	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	411
154	C ₂ H ₅	Br	H	C ₂ H ₅	436
155	C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	438
156	C ₃ H ₇	NO ₂	H	C ₂ H ₅	436
157	C ₃ H ₇	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	439
158	C ₃ H ₇	Br	Br	C ₂ H ₅	408
159	C ₃ H ₇	Br	Br	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	412
160	C ₃ H ₇	Br	H	C ₂ H ₅	437
161	C ₃ H ₇	Br	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	440

Tabla 3: Materias colorantes de fórmula (1ac)

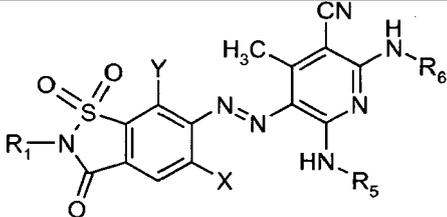
						
Tinte	R ₁	X	Y	R ₅	R ₆	λ _{máx} /nm
162	CH ₃	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	514
163	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	510
164	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	495
165	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	514
166	C ₂ H ₅	NO ₂	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	502
167	CH ₃	Br	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	492
168	C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	488
169	C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	475
170	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	512

Tabla 4: Materias colorantes de fórmula (1ad)

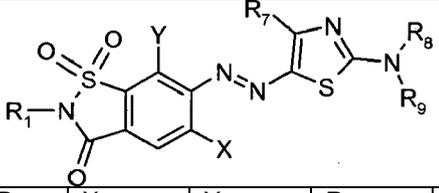
							
Tinte	R ₁	X	Y	R ₇	R ₈	R ₉	λ _{máx} /nm
171	C ₂ H ₅	NO ₂	Cl	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	516
172	C ₂ H ₅	NO ₂	Br	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	514
173	C ₂ H ₅	NO ₂	Cl	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	516
174	C ₂ H ₅	CN	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	505
175	CH ₃	NO ₂	Cl	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	520
176	CH ₃	NO ₂	Br	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	519
177	CH ₃	NO ₂	Cl	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	517
178	CH ₃	CN	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	507

Tabla 5: Materias colorantes de fórmula (1ba)

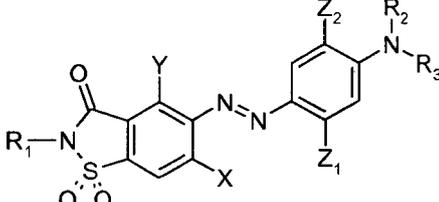
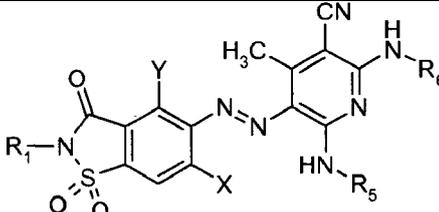
								
Tinte	R ₁	X	Y	Z ₁	Z ₂	R ₂	R ₃	λ _{máx} /nm
179	C ₂ H ₅	Br	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	475
180	C ₂ H ₅	Br	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	482
181	C ₂ H ₅	Br	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	554
182	C ₂ H ₅	Br	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	538
183	C ₂ H ₅	Br	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	542
184	C ₂ H ₅	Br	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	544
185	C ₂ H ₅	Br	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	540
186	C ₂ H ₅	Br	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	488
187	C ₃ H ₇	NO ₂	H	CH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	563
188	C ₃ H ₇	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	585
189	C ₃ H ₇	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	600
190	C ₃ H ₇	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	579
191	C ₃ H ₇	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	588
192	C ₃ H ₇	NO ₂	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	607
193	C ₃ H ₇	NO ₂	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	605
194	C ₄ H ₉	NO ₂	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	565
195	C ₄ H ₉	NO ₂	H	CH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	558
196	C ₂ H ₅	CN	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	584
197	C ₂ H ₅	CN	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	576
198	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	520
199	C ₂ H ₅	CN	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	580
200	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	538
201	C ₂ H ₅	CN	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	546
202	C ₂ H ₅	CN	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	578
203	C ₂ H ₅	CN	H	HNCOCH ₃	OCH ₃	C ₃ H ₇	CH ₂ C ₆ H ₅	582
204	C ₂ H ₅	CN	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	CH ₂ COOCH ₃	576
205	C ₂ H ₅	CN	Br	HNCOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	622
206	C ₂ H ₅	CN	Br	HNCOCH ₃	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	570

Tabla 6: Materias colorantes de fórmula (1bc)

						
Tinte	R ₁	X	Y	R ₅	R ₆	λ _{máx} /nm
207	C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	486
208	C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	484
209	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	502
210	C ₂ H ₅	CN	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	500
211	CH ₃	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	508
212	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	506
213	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	491
214	C ₂ H ₅	NO ₂	H	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	498
215	C ₂ H ₅	Br	H	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	468
216	C ₂ H ₅	NO ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	512

II. Ejemplos de aplicación

II.1: Tinción de poliéster

5 Se muele 1 parte en peso del tinte de fórmula (100) preparado en el ejemplo I.1 junto con cuatro partes de un agente dispersante disponible comercialmente y 15 partes de agua. Usando esa formulación, se produce una tinción al 1% (basándose en el tinte y en el sustrato) sobre poliéster tejido mediante procedimiento de agotamiento a alta temperatura a 130°C.

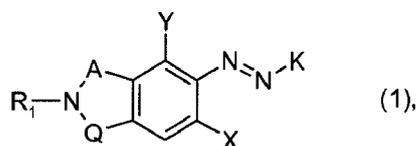
10 Resultados de la prueba: la solidez a la luz de la tinción es excelente así como los resultados en la pruebas de AATCC 61 e ISO 105. Las propiedades de acumulación del tinte son muy buenas.

II.2: Tinción de poliéster

15 Se repite el ejemplo II.1 usando los tintes de las fórmulas (101) - (216) en lugar del tinte de fórmula (101). Las propiedades de acumulación de los tintes son muy buenas y las tinciones presentan buena solidez a la luz y muy buenos resultados en las pruebas de AATCC 61 e ISO 105.

REIVINDICACIONES

1. Tinte azoico de fórmula



en la que o bien A es -CO- y Q es -SO₂- o bien A es -SO₂- y Q es -CO-,

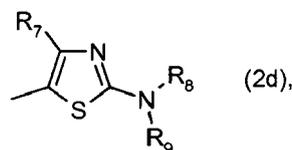
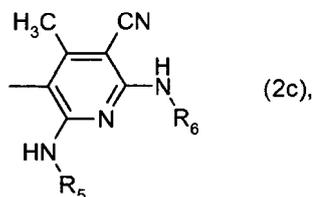
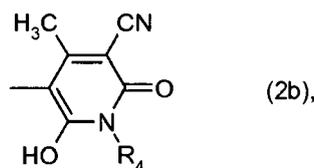
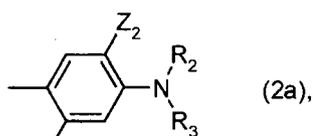
R₁ indica alquilo C₁-C₆, bencilo, alilo, -C_nH_{2n}-COOR o -C_nH_{2n}-CN, en los que n es un número de desde 1 hasta 3 y R representa hidrógeno o alquilo C₁-C₆,

X es nitro, ciano o halógeno,

Y es hidrógeno, nitro, ciano o halógeno, y

K es el radical de un componente de acoplamiento de la serie de benceno, naftaleno, pirazolona, 6-hidroxipiridona-(2) o arilamida del ácido acetoacético.

2. Tinte azoico de fórmula (1) según la reivindicación 1, en el que K indica un radical de fórmula (2a)-(2d)



en las que Z₁ es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con uno o más grupos alquilcarboniloxilo C₁-C₃, bencilo, -NH-SO₂-R₁₀ o -NH-CO-R₁₁, siendo R₁₀ y R₁₁ metilo o etilo,

Z₂ es hidrógeno, halógeno o alcóxilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con uno o más grupos alquilcarboniloxilo C₁-C₃,

R₂ y R₃ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, vinilo, alilo o alquilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con hidroxilo, ciano, alquilcarboniloxilo C₁-C₆, alquiloxicarbonilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₂₄,

R₄ es hidrógeno, vinilo, alilo o alquilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con ciano, carboxilo, hidroxilo, alcóxilo C₁-C₆, alcóxicalcóxilo C₂-C₈ o arilo C₆-C₂₄,

R₅ y R₆ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, vinilo, alilo o alquilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con ciano, carboxilo, hidroxilo, alcóxi C₁-C₆-, alcóxicalcóxi C₂-C₈- o arilo C₆-C₂₄,

R₇ es alquilo C₁-C₆, arilo C₆-C₂₄ o bencilo, y

R₈ y R₉ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, vinilo, alilo o alquilo C₁-C₆ que no está sustituido o está sustituido con ciano-, carboxilo, hidroxilo, alcóxi C₁-C₆- o arilo C₆-C₂₄.

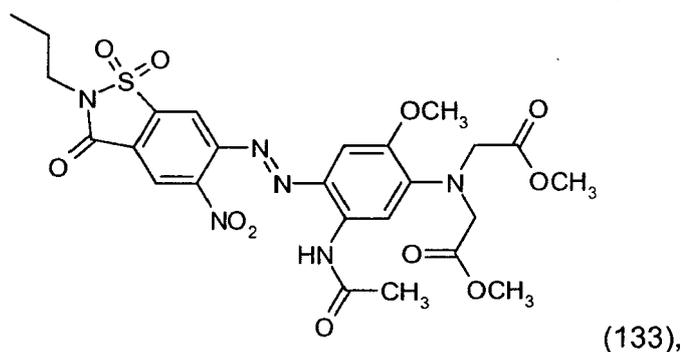
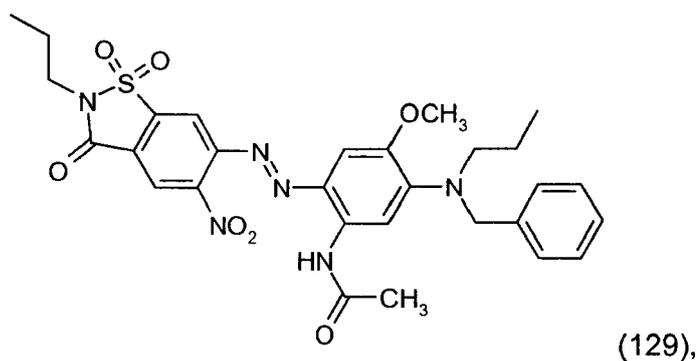
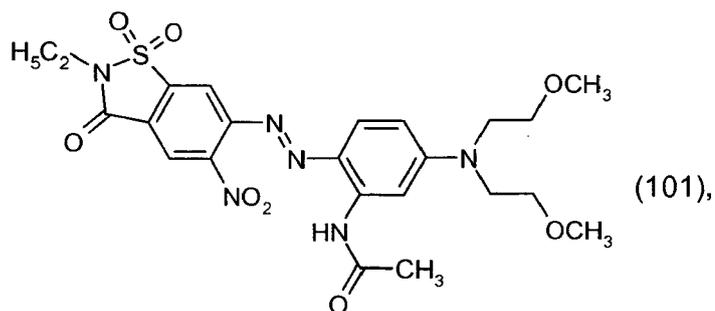
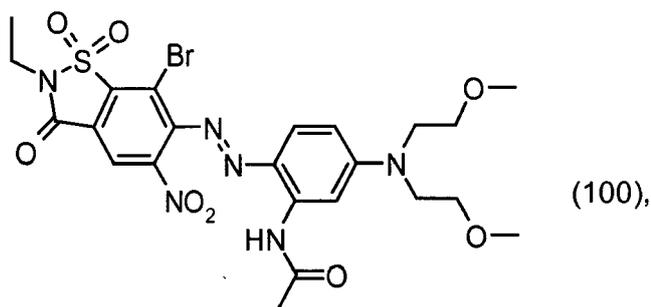
3. Tinte azoico de fórmula (1) según la reivindicación 1 ó 2, en el que Y es hidrógeno o bromo.

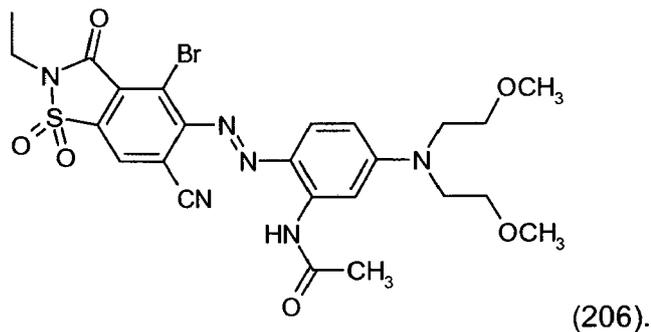
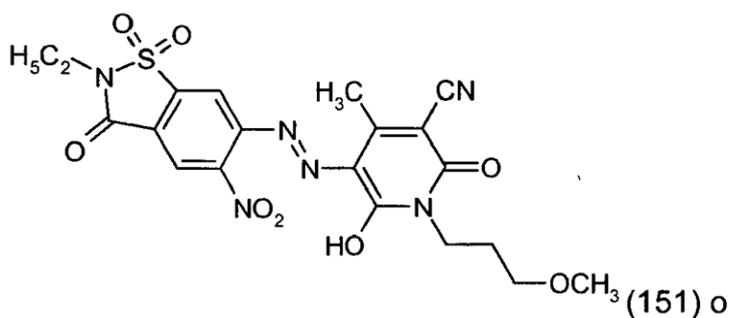
4. Tinte azoico de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el R₁ es etilo.

5. Tinte azoico de fórmula (1) según la reivindicación 2, en el que K indica un radical de fórmula (2a), en el que

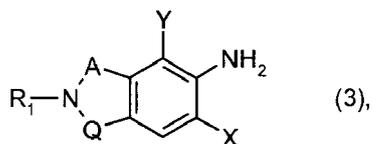
Z₁ es metilo o acetilamino, Z₂ representa hidrógeno o metoxilo y R₂ y R₃ son cada uno independientemente del otro etilo, n-propilo, alilo, 2-metoxietilo, 2-cianoetilo, bencilo, metoxicarbonilmetilo o metoxicarboniletilo.

- 5 6. Tinte azoico de fórmula (1) según la reivindicación 2, en el que K indica un radical de fórmula (2b), en el que R₄ es etilo o 3-metoxipropilo.
7. Tinte azoico de fórmula (1) según la reivindicación 2, en el que K indica un radical de fórmula (2c), en el que R₅ y R₆ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, 2-metoxietilo, 3-metoxipropilo, 3-(2-metoxietoxi)propilo, fenilo o bencilo.
- 10 8. Tinte azoico de fórmula (1) según la reivindicación 2, en el que K indica un radical de fórmula (2d), en el que R₇ es fenilo y R₈ y R₉ indican etilo.
- 15 9. Tinte azoico de fórmula (1) según la reivindicación 2 de fórmula





- 5 10. Procedimiento para la preparación de un tinte azoico de fórmula (1) según la reivindicación 1, que comprende diazotar un compuesto de fórmula (3)



10 en la que R₁ y A, Q, X e Y son tal como se definieron en la reivindicación 1, según un método convencional y entonces acoplar el compuesto diazotado con un componente de acoplamiento de fórmula K-H, en el que K es tal como se definió en la reivindicación 1.

- 15 11. Procedimiento para teñir o estampar materiales de fibra hidrófobos semisintéticos o sintéticos, procedimiento en el que se aplica un tinte de fórmula (1) según la reivindicación 1 a dichos materiales o se incorpora en los mismos.

12. Uso de un tinte de fórmula (1) según la reivindicación 1 en la tinción o el estampado de materiales de fibra hidrófobos semisintéticos y especialmente sintéticos, más especialmente materiales textiles.

- 20 13. Material de fibra hidrófobo semisintético o especialmente sintético, más especialmente un material textil, teñido o estampado mediante el procedimiento según la reivindicación 11.