



26 AGO 1954

25 1 284

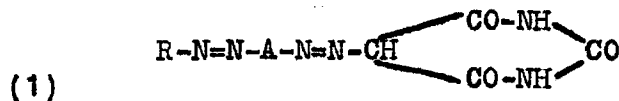
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES POLIAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos, valiosos colorantes poliazoicos de fórmula



en la que significan

R el radical de un diazocomponente que contiene por lo

5. menos un grupo azo que presenta, en posición vecina a

25 1 284



- la agrupación -N=N-A-, un grupo apto para formar complejos de metal pesado, y
- A el radical de un ácido oxinaftalinsulfónico enlazado en posición vecina al grupo oxi con el grupo R-N=N, y sus compuestos de complejo de metal pesado, particularmente de complejo de cobre.
5. Los colorantes según la invención, de fórmula (1) pueden ser preparados, copulando ácido barbitúrico con diazocompuestos a base de colorantes aminopoliazoicos de fórmula
- $$(2) \quad R-N=N-A-NH_2$$
10. o bien de sus compuestos de complejo de metal pesado, en cuya fórmula significan
- R el radical que contiene por lo menos un grupo azo, de un diazocomponente que presenta en posición vecina a la agrupación -N=N-A un grupo apto para la formación de complejos de metal pesado, y
15. A el radical de un ácido oxinaftalinsulfónico enlazado al grupo azo en posición vecina con respecto al grupo oxi que lleva el grupo -NH<sub>2</sub>- preferentemente enlazado directamente al núcleo de naftalina.
20. Los colorantes de partida de fórmula (2), exentos de metal, a utilizar al efecto pueden ser obtenidos, copulando un ácido aminonaftolsulfónico (por ejemplo el ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico, el ácido 2-amino-6-oxinaftalin-8-sulfónico, el ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico,
25. además el ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6- o -4,6-disulfónico) en posición vecina al grupo oxi, con diazocompuestos a

25 1 284



base de colorantes amino-azoicos ( $R-NH_2$ ) que presentan en posición próxima al grupo diazo, una agrupación apta para la formación de complejos metálicos, por ejemplo un grupo carboxilo, o un grupo oxi, eventualmente eterificado.

5. En lugar de los ácidos aminonaftolsulfónicos que contienen el grupo amino directamente en el núcleo de naftalina, se puede utilizar también aquéllos que presentan este grupo amino diazotable en un núcleo externo, por ejemplo en un radical benzoílo. Como ejemplos de tales ácidos aminonaftolsulfónicos se mencionan el ácido 2-(4'-aminofenilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico y, ante todo, el ácido 2-(4'-aminobenzoilamino)-5-oxinaftalin-7-sulfónico.
10. Como aminoazocolorantes diazotados entran en consideración, al efecto, diazocompuestos, tanto a base de colorantes aminomono-, como asimismo aminodisazoicos que pueden ser preparados según métodos de por sí usuales, vg por copulación de cualesquiera diazocompuestos con componentes de copulación que contienen un grupo  $-NH_2-$  que presentan en posición vecina al grupo  $NH_2$  una agrupación apta para la formación de complejos metálicos, por ejemplo con 2-alcoxi-1-aminobencenos con posición 4 insubstituída, como 2-metoxi-1-aminobenceno, 2-metoxi-5-metil-1-aminobenceno, 2,5-dimetoxi- o 2,5-dietoxi-1-aminobenceno, y similares, o con derivados de la 2-alcoxi-, o 2-carboximetoxi-1-aminonaftalina, como los ácidos 2-metoxi-1-aminonaftalin-monosulfónicos, que presentan una posición 4 insubstituída. Como diazocomponentes que pueden ser copulados con componentes de copulación de esta naturaleza para la preparación de los compuestos de partida  $R-NH_2$  se mencionan :
15. 20. 25.
30. a) derivados de benceno, o de naftalina sencillos :



25 1 284

- ácido aminosalicílico, ácidos aminobenzoicos, ácido aminobenzeno-o-, -m-, o -p-sulfónico, ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico, ácido 4-cloro-1-aminobencen-2-sulfónico, además nitro o cloroanilinas, ácido 4-amino-4'-acetilaminodifenil-3-sulfónico, ácido 1-aminonaftalín-3,6-disulfónico, ácido 2-aminonaftalín-4,8-disulfónico, ácidos dehidrotiotoluidinmono- y -disulfónicos;
5. b) aminas que contienen grupos azo, como ácidos aminobencen-mono- o -disulfónico y los componentes de copulación que presentan, por copulación de los diazocompuestos de las aminas indicadas bajo a), un grupo amino diazotable, como 3-metilanilina, ácido 1-aminonaftalín-6- o -7-sulfónicos, y los componentes de copulación que contienen grupos amino, mencionados antes, así como las diaminas monoaciladas por copulación de los diazocompuestos con cualesquiera componentes de copulación y saponificación posterior del grupo acilamino en un grupo amino libre.
10. Colorantes aminoazoicos utilizables de fórmula (2) también pueden ser preparados por copulación de una diamina tetrazotada que presenta en posición vecina a los grupos diazo una agrupación que es apta para la formación de complejos metálicos, por ejemplo mediante copulación del 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxifenilo tetrazotado, por una parte, con ácidos aminonaftolsulfónicos que copulan en posición vecina al grupo oxígeno y, por la otra, con cualesquiera componentes de copulación aptos para la formación de complejos metálicos.
15. Como diazocomponentes que pueden ser copulados con los componentes de copulación indicados para la preparación de los compuestos de partida R-NH<sub>2</sub>, pueden mencionarse igualmente los compuestos metálicos complejos, los cuales son ob-
- 20.
- 25.
- 30.

25 1 284



- tenidos por metalización de monoazocolorantes a base de por ejemplo 1-aminofenil-3-metil-5-pirazolonas, 1-aminofenil-3-carboxi-5-pirazolonas, ácido 1-aminoestilben-3-metil-5-pirazolon-2',2"-disulfónico y o-aminofenoles diazotados y sus
5. ácidos sulfónicos, o ácido o-aminobenzoico diazotado y sus ácidos sulfónicos.
- Los colorantes de fórmula (5) pueden ser preparados según los métodos usuales, de por sí conocidos. La copulación de los componentes iniciales con los ácidos aminonaftol sulfónicos tiene lugar por ejemplo, convenientemente, en medio alcalino. Antes o, particularmente después de la diazotación y copulación de los aminoazocolorantes, así obtenibles, de los cuales es conocido un gran número (véase por ejemplo las Memorias de patentes suizas 311 207 y 313 087,
10. la Memoria de patente alemana 695 404 y la Memoria de patente española 206 135), con ácido barbitúrico, pueden ser transformados en sus compuestos de complejo metálico. Como medios que ceden metal entran en consideración, al efecto, por ejemplo los medios que ceden níquel y, preferentemente que ceden
15. cobre. El tratamiento con los medios que ceden metal es llevado a cabo, convenientemente, de modo que se originen compuestos de complejo metálico de colorantes o-carboxi-o'-oxi-, o bien, o,o'-dioxiazoicos, es decir de tal modo que el grupo alcoxi, existente eventualmente en la posición orto del grupo
20. azo, es disociado y que un átomo de metal es enlazado de modo complejo por ejemplo a una agrupación o,o'-dioxiazoica, o a una agrupación o-oxi-o'-carboxiazoica.

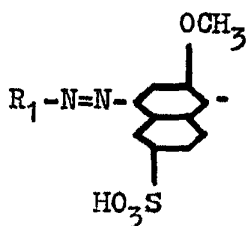
- El tratamiento con los medios que ceden metal, por lo tanto, ha de llevarse a cabo de modo que se originen
30. complejos de cobre o,o'-dioxiazoicos, en tanto que los grupos



25 1284

- metalizables sen agrupaciones o,o'-dioxi-, u o-oxi-o'-alcoxi azoicas. Esta transposición con grupos o,o'-dioxiazóicos, como es sabido, resulta más fácil que con los grupos o-oxi-o'-alcoxi azoicos, de manera que en el caso citado en último lugar es indicada una transposición más prolongada y/o una tal, a temperatura más alta. La metalización puede ser llevada a cabo, por ejemplo, con sales del cobre o níquel bivalente en medio acuoso débilmente ácido. Pero también se pueden metalizar los colorantes según el procedimiento de por sí conocido, con arreglo al cual la metalización tiene lugar con empleo de complejos de tetramina de níquel o de cobre en presencia o ausencia de amina en exceso, o bien de amoníaco, convenientemente durante varias horas cerca a 100° en medio acuoso. En algunos de tales casos es particularmente ventajoso el procedimiento de la Memoria de patente española 180 124, según el cual se opera en presencia de oxialquilaminas, particularmente de etanolamina, o bien de complejos de cobre que de élla se derivan.

- Colorantes de fórmula general (2) que presentan en posición vecina al grupo azoico que enlaza R con A un grupo alcoxi enlazado con un radical de naftalina, o sean por ejemplo colorantes, cuyo radical R en la fórmula (2) corresponden a la fórmula



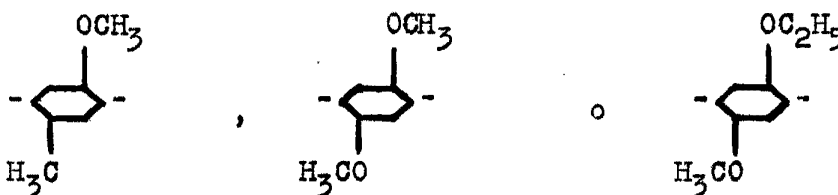
en la que R<sub>1</sub> representa el radical de un diazocomponente



cualquiera, generalmente son cuprificados ventajosamente con sulfato de cobre bajo adición de acetato alcalino.

Se ha mostrado, por otra parte, que con los colorantes que presentan en el sitio mencionado de la molécula un

5. radical alcoxibenceno, por ejemplo un tal de fórmula



la transposición en los o,o'-dioxicomplejos de cobre tiene lugar, convenientemente, mediante sulfatos de tetrammina de cobre.

10. Los colorantes que contienen metal, así obtenibles, son igualmente conocidos en gran parte y corresponden a la fórmula (2) ya dilucidada.

15. La copulación de los compuestos diazoicos obtenibles a base de los colorantes aminoazoicos de fórmula (2), o bien de sus compuestos de complejo metálico, con ácido barbitúrico, para la preparación de los colorantes de fórmula (1) de acuerdo con la invención, es llevada a cabo, convenientemente, en medio débilmente alcalino. Los colorantes, así obtenidos, que no contienen metal pesado en enlace complejo, pueden ser metalizados con arreglo al método indicado antes para la metalización de los colorantes de partida de fórmula  
20. (2).

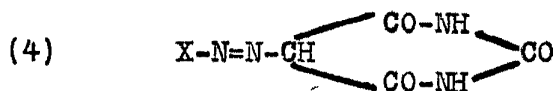
Los colorantes de fórmula (1) según la invención, pueden ser obtenidos, igualmente según una variante del procedimiento antes dilucidado; esta variante del procedimiento con

25 1284



siste en la copulación de aminoazocolorantes diazotados que presentan en posición vecina al grupo diazo una agrupación apta para la formación de complejos metálicos, particularmente un grupo oxi, alcoxi, o carboxilo, con colorantes monoazocicos de fórmula

5.



en la que X significa el radical de un ácido oxinaftalín sulfónico copulable en posición vecina al grupo oxi que está enlazado directamente al puente azoico, y transformando los colorantes poliazocicos así obtenidos eventualmente en compuestos de metal pesado.

10.

Para la preparación de los colorantes de fórmula (4) entran en consideración como diazocomponentes los ácidos aminonaftolsulfónicos indicados antes en la preparación de los colorantes de fórmula (2) como componentes de copulación. Como colorantes aminoazocicos que pueden ser copulados con los colorantes de fórmula (4), se utiliza en esta variante del procedimiento los productos obtenibles con arreglo a los métodos antes indicados para la preparación de los compuestos R-NH<sub>2</sub>.

15.

20.

Los poliazocolorantes obtenidos según el presente procedimiento y su variante, son nuevos y resultan apropiados para la tintura y estampación de los materiales más distintos, vg tales de procedencia animal, como la lana, seda o cuero, pero particularmente para el teñido y estampado de materiales que contienen celulosa, como el algodón, lienzo, seda artificial, o rayón cortado a base de celulosa regenerada,

25.

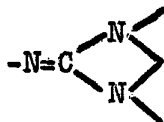
25 1 284



6 ABO

Los que no contienen ningún metal pesado, o grupo aún metali-  
zable, pueden ser tratados sobre la fibra o en el baño tintó-  
reo con medios que ceden metal pesado, preferentemente que  
ceden cobre.

- 5. En algunos casos pueden obtenerse tinturas particu-  
larmente valiosas, operando según el procedimiento, según el  
cual las tinturas o estampaciones producidas con los colo-  
rantes exentos de metal son tratadas posteriormente con ta-  
les soluciones acuosas que contienen compuestos de cobre hi-  
drosolubles, particularmente complejos y productos de conden-  
sación de formaldehído básicos de compuestos que presentan  
en la molécula, por lo menos una vez, la agrupación atómica



- 15. por ejemplo diciandiamida y diciandiamidina, o los que como  
por ejemplo la cianamida pueden pasar fácilmente en tales  
compuestos. Tales procedimientos están descritos por ejem-  
plo en la Memoria de patente española 174 110.

- 20. Las tinturas obtenibles con los nuevos colorantes  
del modo antes indicado se distinguen por regla general por  
buenas propiedades de solidez a la humedad, particularmente  
por una muy buena solidez a la luz y por una buena corrosibi-  
lidad.

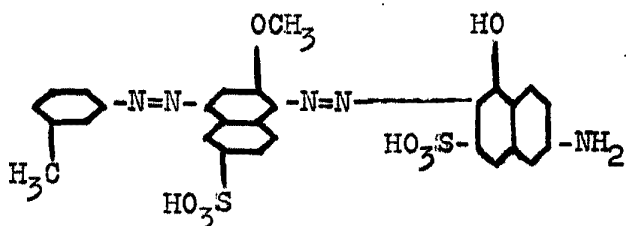
- 25. En los ejemplos siguientes, con tal que no se indi-  
que otra cosa, las partes significan partes en peso, los por-  
centajes tantos por cientos en peso, y las temperaturas es-  
tán indicadas en grados Celsius.



25 1 284

EJEMPLO 1

6,2 partes del colorante disazoico de fórmula



- son disueltas como sal sódica en 100 partes de agua tibia. Se enfría a 5-10°, se adicionan 0,7 partes de nitrito sódico, disuelto en agua, y luego 4 partes de ácido clorhídrico al 30%, se diluye con un poco de agua, se deja agitar durante unas cuantas horas bajo enfriamiento y seguidamente se copula con una solución alcalina al carbonato sódico de 1,3 partes de ácido barbitúrico. Después de terminada la copulación se añaden por 100 partes en volumen 5 partes de cloruro sódico y se separa por filtración el colorante precipitado. Mediante calentamiento durante varias horas en solución débilmente acética con acetato de cobre es producido de modo conocido el complejo de cobre. Este representa secado un polvo negro verdoso que se disuelve en el agua, dando color verde y que proporciona sobre algodón o viscosa coloraciones verdes.

- Colorantes similares son obtenidos, si se utilizan en lugar del colorante de fórmula anterior obtenido partiendo de 1-amino-3-metilbenceno, los colorantes cuya fórmula se desprende de la columna I de la tabla siguiente; en la columna II está indicado el matiz de las tinturas obtenibles con el colorante acabado de ácido barbitúrico que contiene cobre

25 1 284



	I	II
1		verde que tira a azul
2		id.
3		id.
4		id.

25 1 284



	I	II
5		verde
6		id.
7		verde que tira a azul
8		id.

25 1 284



	I	II
9		verde que tira a azul
10		id.
11		verde
12		verde que tira a azul

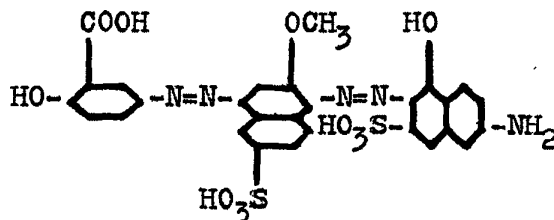
25 1 284



	I	II
13		verde que tira a azul

E J E M P L O 2

6,7 partes del colorante disazoico de fórmula



5. son disueltas como sal sódica en 75 partes de agua caliente. Se enfría a 5-10°, se adicionan 0,7 partes de nitrito sódico, disuelto en agua, y luego 4 partes de ácido clorhídrico al 30%, se diluye con un poco de agua y se agita mecánicamente en frío durante unas cuantas horas. Seguidamente se copula en solución alcalina al carbonato sódico con 1,3 partes de ácido barbitúrico. Una vez terminada la copulación el tris-
10. azocolorante precipitado es separado por filtración y transformado de modo conocido mediante calentamiento en solución acética con acetato de cobre en el compuesto de cobre. Este, secado, representa un polvo negro verdoso que se disuelve en



25 1 284

el agua dando color verde, suministrando sobre algodón o viscosa tinturas verdes que por postratamiento con sales de cobre resultan más solidas al lavado.

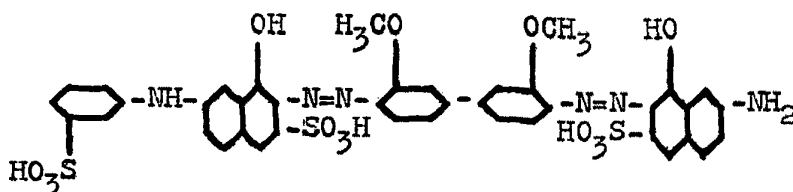
Se llega a colorantes similares, utilizando en vez del colorante de partida de fórmula indicada en el ejemplo 2, los disazocolorantes siguientes como productos de partida.

1	
2	
3	

EJEMPLO 3

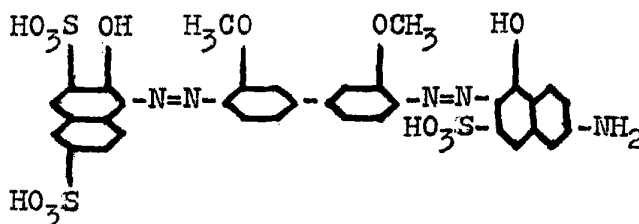
9 partes del disazocolorante de fórmula

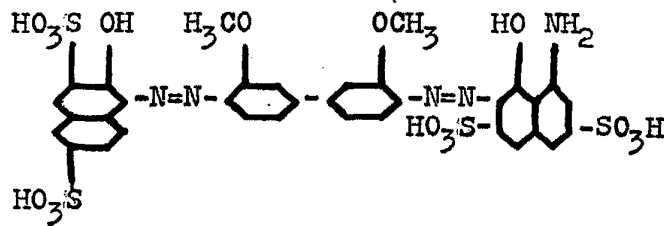
25 1 284



- son disueltas como sal sódica en 450 partes de agua caliente. Seguidamente se enfría con hielo a aproximadamente 5°, se añaden 0,7 partes de nitrito sódico, disuelto en poca agua, y se diazota por adición de 5 partes de ácido clorhídrico al 30%. Se agita mecánicamente durante unas cuantas horas bajo enfriamiento y se copula entonces en solución alcalina al carbonato sódico con 1,3 partes de ácido barbitúrico. Después de terminada la copulación el trisazocolorante formado es precipitado por adición de cloruro sódico, se separa por filtración y se lo transforma de manera conocida por calentamiento con una solución amoniacal a base de óxido de cobre, eventualmente en presencia de algo de piridina, en el compuesto de cobre. Este, en estado seco representa un polvo negrozco que se disuelve en el agua, dando un color azul opaco. El algodón o la viscosa son teñidos en tonos grises.

De modo similar se obtiene a base de los colorantes de fórmula

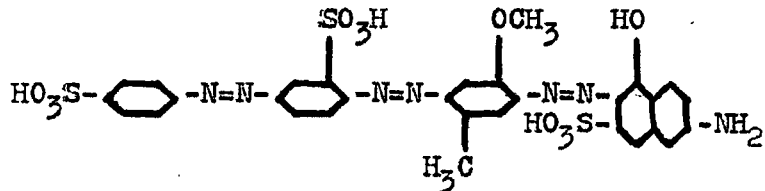




complejos de cobre que tiñen de gris.

E J E M P L O 4

7,9 partes del trisazocolorante de fórmula



5. son disueltas como sal sódica en 100 partes de agua caliente y enfriadas a 5-10° por adición de hielo. Se añaden 0,7 partes de nitrito sódico en solución acuosa y 4,5 partes de ácido clorhídrico al 30%, se diluye con algo de agua, y se deja agitar durante unas cuantas horas en frío. Entonces se copu-
10. la en solución alcalina al carbonato sódico con 1,3 partes de ácido barbitúrico. Una vez terminada la copulación, el colorante precipitado es separado por filtración y transformado, de modo conocido, por calentamiento con una solución amoniacal de óxido de cobre, en el complejo de cobre. Este representa secado un polvo negruzco que se disuelve en el
15. agua con color verde y que da sobre el algodón tinturas de un gris aceituna negruzco.

Tinturas similares son obtenidas, si se parte de los trisazocolorantes siguientes :

25 1 284



1		verde oli- va negruz- co
2		verde oli- va.
3		verde oliva
4		aceituna que tira a gris

25 1284



5		verde
6		id.
7		aceituna negruzco.
8		aceituna

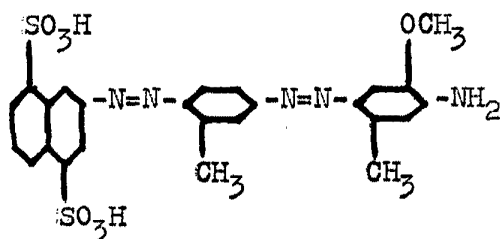
25 1 284



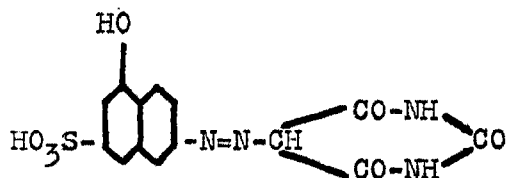
9		verde
10		id.
11		id.

En tanto que se trate de colorantes con ácidos 1-amino-2-metoxinaftalinsulfónicos, la cuprificación es llevada a cabo, ventajosamente en medio acético. El orden operatorio por regla general puede ser variado; por ejemplo se puede igualmente producir bien el colorante No 1 de la tabla, si el disazocolorante de fórmula

25 1 284



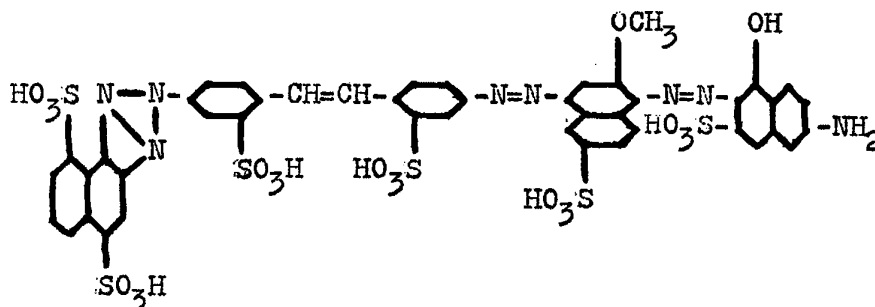
es copulado sobre el monoazocolorante de fórmula



o si se lleva a cabo la cuprificación antes de la copulación final sobre ácido barbitúrico.

E J E M P L O 5

5. 12,2 partes del disazocolorante de fórmula



son disueltas como sal sódica en 120 partes de agua. A 5-10° es adicionada una solución acuosa de 0,7 partes de nitrito sódico y 3,5 partes de ácido clorhídrico al 30%, diluido con algo de agua. La diazotación queda rápidamente terminada.

25 1 284



Entonces se copula bajo enfriamiento en solución alcalina al carbonato sódico con 1,3 partes de ácido barbitúrico. El trisazocolorante se precipita casi completamente. Es separado por filtración y transformado por calentamiento en solución débilmente acética con acetato de cobre de modo conocido en el complejo de cobre. El colorante se disuelve en agua con color verde y suministra sobre el algodón o la viscosa tinturas verdes.

5.

Colorantes similares son obtenidos, utilizando en lu

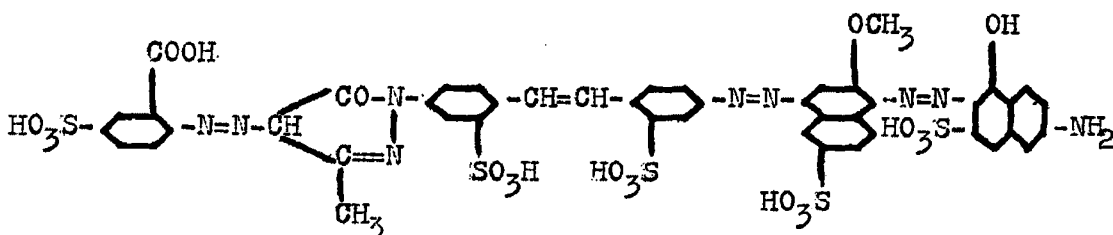
10.

gar del ácido 1-amino-naftalin-4,8-disulfónico utilizado para la constitución del triazol, otros ácidos aminonaftalinsulfónicos, como el ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico, ácido 2-aminonaftalin-5,7-disulfónico, ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico, ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico, etc.

15.

EJEMPLO 6

12,3 partes del trisazocolorante de fórmula



son disueltas como sal sódica en 180 partes de agua tibia. Después del enfriamiento se agregan a 5-10° 0,7 partes de nitrato sódico como solución acuosa y 4 partes de ácido clorhídrico al 30%, diluido con un poco de agua. Se deja agitar durante unas cuantas horas bajo enfriamiento y se copula entonces con una solución alcalina al carbonato sódico de 1,3 partes de ácido barbitúrico. El colorante precipitado es se

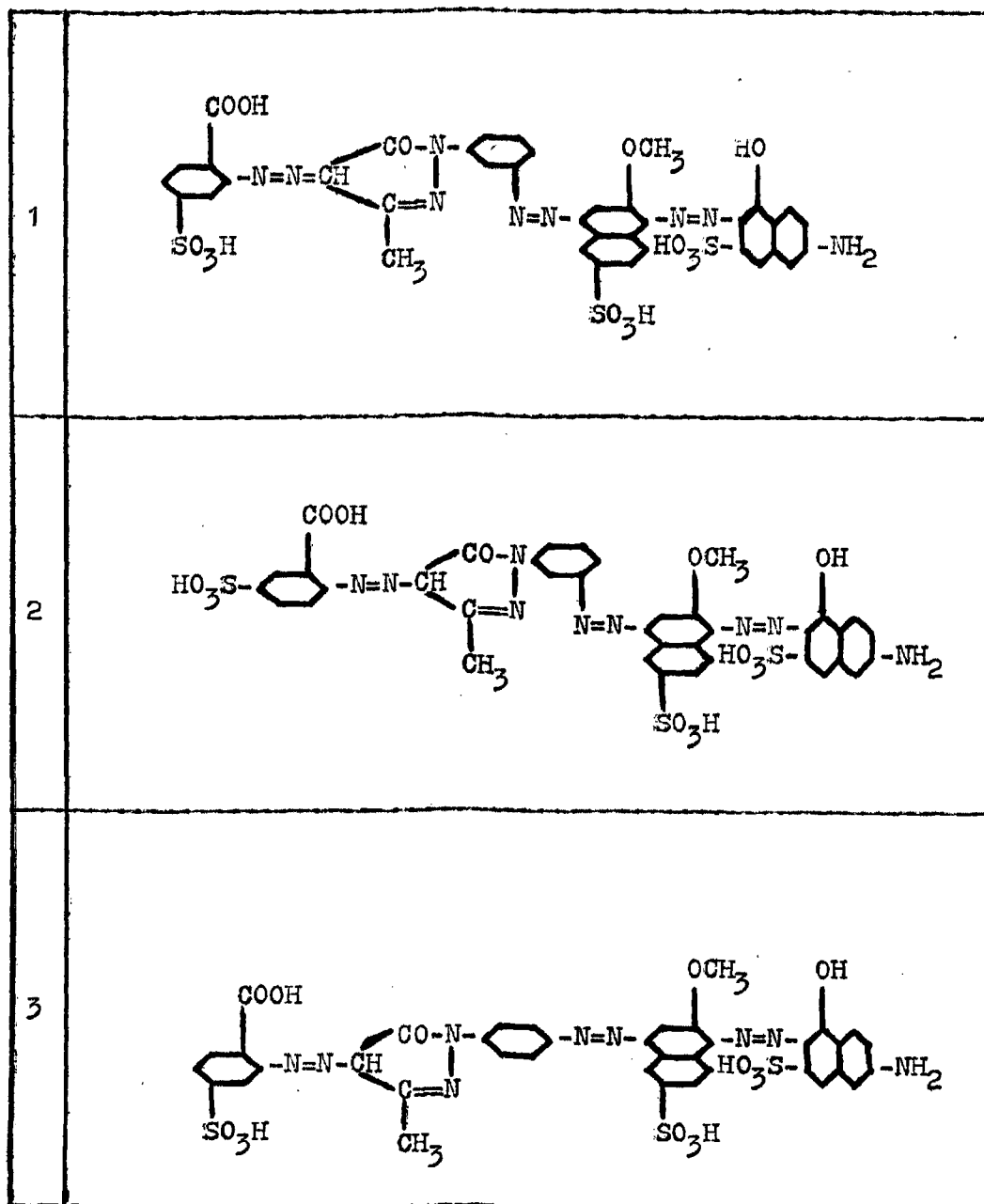
20.



parado por filtración y transformado en el complejo de cobre por calentamiento en solución acética con acetato de cobre. Este, secado, representa un polvo verde oscuro que se disuelve en agua, dando color verde y que suministra sobre el algodón tinturas de un verde aceituna.

5.

Colorantes similares que tñen la fibra vegetal de verde, son obtenidos si se parte de los trisazocolorantes siguientes :

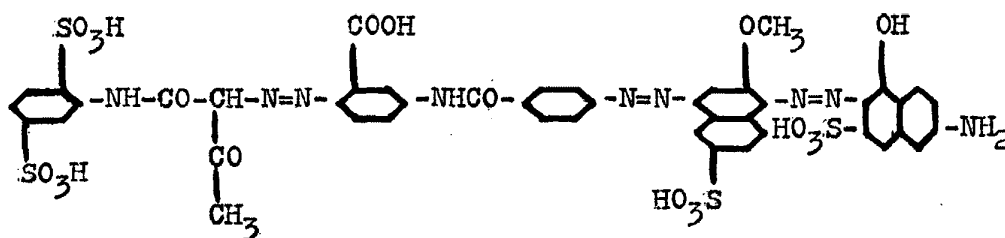




25 1 284

E J E M P L O 7

11,6 partes del trisazocolorante de fórmula



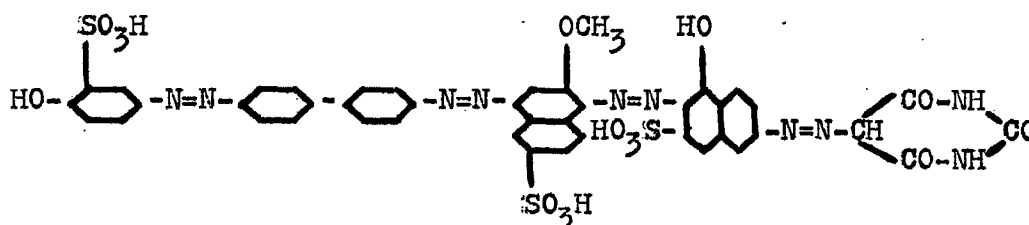
5. son disueltas como sal sódica en 200 partes de agua. Se añaden 0,7 partes de nitrito sódico y 4 partes de ácido clorhídrico al 30%, diluido con un poco de agua, y se deja agitar en frío durante un par de horas. Seguidamente se copula con una solución alcalina al carbonato sódico de 1,3 partes de ácido barbitúrico y se precipita el colorante mediante adición de 10 partes de cloruro sódico por 100 partes en volumen.
10. Por calentamiento en solución débilmente acética con acetato de cobre se produce de modo conocido el complejo de cobre. Este, secado, representa un polvo verde oscuro que se disuelve en agua, dando color verde y que suministra sobre algodón o viscosa coloraciones verdes.

15. E J E M P L O 8

20. 1,84 partes de 4,4'-diaminodifenilo son tetrazotadas, seguidamente copuladas unilateralmente en solución alcalina con 1,8 partes de ácido 1-oxibencen-2-sulfónico y seguidamente en solución neutra o débilmente ácida, con 2,5 partes de ácido 1-amino-2-metoxinaftalin-6-sulfónico. Después de terminada la copulación es segregado el disazocolorante obtenido, siendo seguidamente diazotado y copulado en solución alcalina con 2,4 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico.



El trisazocolorante es segregado por adición de cloruro sódico, seguidamente disuelto con adición de 8 partes en volumen de solución de hidróxido sódico 2-n, y diazotado de modo usual después de la adición de un poco de hielo, mediante nitrato sódico y ácido clorhídrico. A continuación se copula con 1,3 partes de ácido barbitúrico en solución alcalina al carbonato sódico. El compuesto de cobre a base del colorante así producido de fórmula



es obtenido por calentamiento durante varias horas con acetato de cobre en solución ligeramente acética. Representa, filtrado y secado, un polvo negro que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, dando color pardo negruzco, en agua verde. La fibra vegetal es teñida por el mismo en tonos de un verde oliva sólidos a la luz.

15. E J E M P L O 9

En un baño tintóreo que en 3000 partes de agua contiene 1 parte del colorante obtenible según el ejemplo 1, 1-r párrafo, se introduce a 40° 100 partes de algodón, se tiñe durante media hora, haciendo simultáneamente subir la temperatura a 90°, se adicionan 30 partes de sulfato sódico cristalizado y se tiñe durante media hora ulterior a 90-95°. El algodón entonces es enjuagado y secado. Se obtiene una tintura verde de muy buena solidez a la luz.

25 1 284



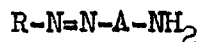
La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nos 62 634, del 6 agosto 1.958 y 73 684, del 28 mayo 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes poliazóicos, caracterizado porque se copula ácido barbitúrico con diazocompuestos a base de colorantes aminopoliazóicos de fórmula



o bien de sus compuestos de complejo de metal pesado, en la que significan

R el radical que contiene por lo menos un grupo azo, de un componente diazóico que presenta en posición vecina a la agrupación -N=N-A un grupo apto para la formación de complejos de metal pesado, y

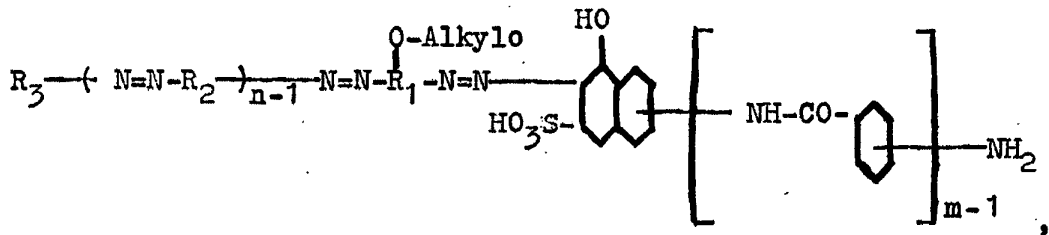
A el radical de un ácido oxinaftalinsulfónico enlazado

25 1 284



con el grupo azo en posición vecina al grupo óxi, que lleva el grupo -NH<sub>2</sub>-, preferentemente, en enlace directo al núcleo de naftalina.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula ácido barbitúrico con diazocompuestos a base de un aminoazocolorante de fórmula
- 5.



en la que significan

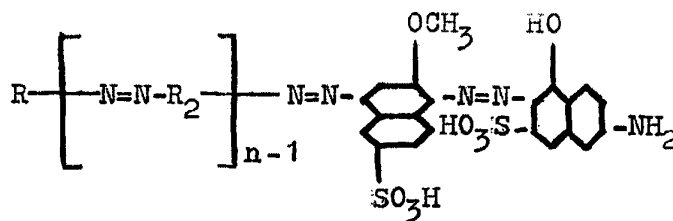
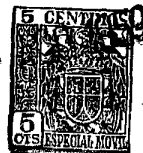
n y m sendos números positivos enteros por valor de a lo sumo 2,

10. R<sub>2</sub> un radical benceno, difenilo, de naftalina o de 5-pirazolona, y

R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> núcleos de benceno o de naftalina.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque ácido barbitúrico es copulado con un diazocompuesto a base de un complejo de cobre de un poliazocolorante de la naturaleza indicada en la reivindicación 2.
- 15.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como diazocomponente colorantes de fórmula



en la que significan

R un radical benceno o de naftalina,

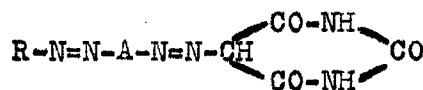
R<sub>2</sub> un radical de benceno, difenilo, de naftalina, o de 5-pirazolona, y

5. n 1, o 2.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza colorantes de fórmula indicada en la reivindicación 2, en la que n = 2, m = 1, y R<sub>2</sub> significa un radical de 5-pirazolona, el cual está enlazado en posición 4 al grupo R<sub>3</sub>-N=N, y en posición 1 por un grupo arileno con la agrupación -N=N-R<sub>1</sub>.

10.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en desarrollo ulterior se tratan poliazocolo-  
rantes de fórmula



15. en la que significan

R el radical que contiene por lo menos un grupo azo, de un diazocomponente que presenta en posición vecina a la agrupación -N=N-A un grupo apto para la formación de complejos de metal pesado, y

25 1 284



A el radical de un ácido oxinaftalinsulfónico enlazado en posición vecina al grupo oxi con el grupo R-N=N, con medios que desprenden metal pesado, particularmente que desprende cobre.

5. 7. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes poliazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de veintinueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación correspondiente.

10.

Madrid, a 5 de agosto de 1.959.

GIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

*[Faint, illegible text]*