



262431

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES REACTIVOS", a favor de J.R. GEIGY, A.G., domiciliada en Basilea (SUIZA), y de nacionalidad suiza.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

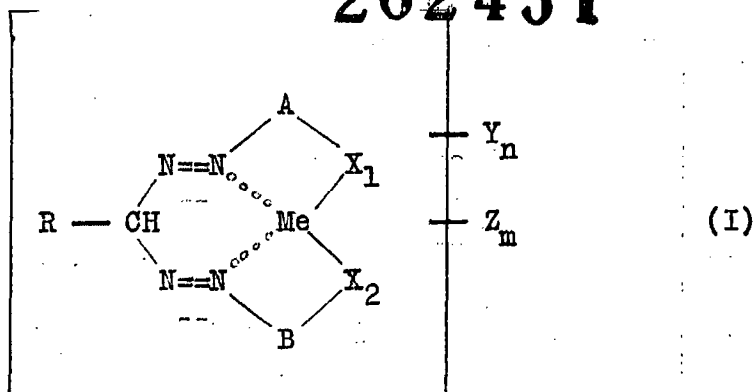
La invención se refiere a colorantes que contienen metal que pueden ser fijados en las fibras celulósicas, a procedimientos para su preparación, a su empleo para la producción de tinturas sólidas y al material sólidamente teñido con ayuda de los mismos.

5.

Se ha encontrado que los colorantes que contienen metal correspondientes a la fórmula general I



262431



se distinguen por puros tonos de color y buenas solideces de las tinturas producidas con los mismos en las fibras celulósicas y las de poliamidas.

En esta fórmula I significan

5. R un substituyente monovalente, particularmente un radical nucleófilo, por ejemplo un radical aromático-isocíclico, o aromático-heterocíclico monovalente, un grupo nitro, ciano, carbacilo o carbalcoxi;
10. A y B sendos radicales de un diazocomponente aromático-isocíclico o heterocíclico que contiene  $X_1$ , o bien  $X_2$  en posición vecina al enlace azoico;
- $X_1$  y  $X_2$  significan sendos substituyentes que fijan metal, preferentemente un grupo oxi o carboxi;
15. Y significa un grupo hidrosolubilizador, salificador, que presenta disociación intensamente ácida, preferentemente el grupo de ácido sulfónico, pero asimismo el grupo carboxilo, grupo de ácido fosfórico, o un grupo sulfamido acilado, a cuyo efecto varias Y en la molécula de colorante pueden tener también varias de estas significaciones;
20. Z significa un grupo amido que se deriva de un grupo amino primario o secundario, acilable, y cuyo radi-



262431

- cal acilo contiene por lo menos un substituyente lábil que con álcalis reacciona con arrastre del par de electrones de enlace, o un substituyente que contiene un grupo amido de esta naturaleza. El radical acilo del grupo amido consiste, por ejemplo, en el radical de un ácido graso alfa- o beta-halógeno o, preferentemente, en el radical de un halogenuro de carbimida cíclico que contiene aún por lo menos un átomo de halógeno en un átomo de carbono de anillo vecino a un nitrógeno de anillo terciario; consistente particularmente en un anillo de azina de carácter aromático con por lo menos dos átomos de nitrógeno de anillo terciarios que en los átomos de carbono de anillo vecinos a estos contiene por lo menos un halógeno de los números atómicos 17-35;
5. Me significa un metal pesado de los números atómicos 24 - 29, preferentemente cobre, o luego níquel, cobalto o cromo;
10. n significa un número entero positivo de 1 - 5, y m significa un número entero positivo de a lo sumo 2.
15. En colorantes según la invención particularmente valiosos y por esta razón preferidos Me significa cobre y A y B significan radicales de diazocomponentes de la serie benecénica, o bien la de las naftalinas, siendo R un substituyente orgánico.
20. Los colorantes según la invención son obtenidos con arreglo a procedimientos diversos. El primero consiste en transponer colorantes que contienen metal de fórmula general I, en la cual Z significa un grupo amino acilable o un substituyente que contiene un grupo amino acilable, por ejem-
25. 30.



262431

- plo un grupo m- o p-aminobenzoilamido, y R, A, B, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Y, Me, m y n lo expuesto antes, con medios de acilación apropiados y bajo tales condiciones que el colorante, una vez terminada la transposición, contiene aún un sustituyente que reacciona fácilmente con álcalis bajo arrastre del par de electrones de enlace, preferiblemente, un átomo de halógeno lábil de los números atómicos 17-35. Como medios de acilación apropiados entran en consideración en primera línea halogenuros de carbimida cíclicos que contienen repetidas veces la agrupación atómica reaccionable
5.  $-N = \overset{\text{Hal}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$  en la que Hal está materializado por halógeno de los números atómicos 17 - 35, particularmente compuestos de halógenoazina de carácter aromático que contienen por lo menos dos átomos de N de anillo terciarios y en los átomos de C de anillo vecinos a estos, por lo menos dos átomos de halógeno lábiles de los números atómicos 17 - 35, es decir por ejemplo 2,4,6-tricloro- o tribromo-1,3,5-triazina, 2-alcoxi-, o 2-alkil- o 2-fenil- o 2-amino-, o 2-alkilamino-, o 2-fenilamino, o 2-sulfofenilamino-, o 2-ureído-, o 2-guanidino-, 4,6-dicloro-, o -dibromo-1,3,5-triazinas, 2,4- o 4,6-dicloro-, o dibromopirimidinas que contienen en las posiciones remanentes substituyentes ulteriores, particularmente ulteriores átomos de halógeno, o grupos negativos, como grupos nitro, acilo, ciano o bien solamente alkilo o fenilo, además cloro- o bromocianógeno tetrámero. También se puede transponer halogenuros de beta-halógenoalcanoilo y particularmente de beta-halógenoalquenoilo, con halógenos de los números atómicos 17 - 35, entre ellos particularmente cloruro o bromuro de ácido beta-cloro- o beta-bromo-crótonico, además cloruro de m-(beta-cloroetilsulfamil)-benzoilo, cloruro
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



262431

- de m-(beta-bromoetilsulfamil)-benzoílo. Al efecto se debe seleccionar las condiciones de transposición de tal manera que no se presente substitución prematura de grupos lábiles, ni en virtud del pH excesivamente elevado del medio reaccional, ni a consecuencia de temperatura demasiado alta. Por esta razón se opera con las soluciones acuosas de las sales alcalinas de los colorantes que contienen metal, a temperaturas y valores de pH lo más bajos posible, eventualmente en presencia de medios que neutralizan ácido mineral, como sales alcalinas de ácidos grasos inferiores, es decir a valores de pH de aproximadamente 2 - 7 y a temperaturas de 0 hasta aproximadamente 60° C, según la estabilidad del medio de acilación, o bien la labilidad del sustituyente apto para la substitución en el grupo Z. Los medios de acilación son utilizados en cantidad por lo menos equimolecular, o bien en presencia de varios grupos amino acilables, con una cantidad múltiple correspondiente a su número en fina dispersión, por ejemplo como suspensiones o emulsiones, eventualmente recurriendo a disolventes orgánicos, inertes, fácilmente separables, como cetonas inferiores.
5. de m-(beta-bromoetilsulfamil)-benzoílo. Al efecto se debe seleccionar las condiciones de transposición de tal manera que no se presente substitución prematura de grupos lábiles, ni en virtud del pH excesivamente elevado del medio reaccional, ni a consecuencia de temperatura demasiado alta. Por esta razón se opera con las soluciones acuosas de las sales alcalinas de los colorantes que contienen metal, a temperaturas y valores de pH lo más bajos posible, eventualmente en presencia de medios que neutralizan ácido mineral, como sales alcalinas de ácidos grasos inferiores, es decir a valores de pH de aproximadamente 2 - 7 y a temperaturas de 0 hasta aproximadamente 60° C, según la estabilidad del medio de acilación, o bien la labilidad del sustituyente apto para la substitución en el grupo Z. Los medios de acilación son utilizados en cantidad por lo menos equimolecular, o bien en presencia de varios grupos amino acilables, con una cantidad múltiple correspondiente a su número en fina dispersión, por ejemplo como suspensiones o emulsiones, eventualmente recurriendo a disolventes orgánicos, inertes, fácilmente separables, como cetonas inferiores.
10. Se deja reaccionar el medio de acilación durante tanto tiempo hasta que ya no se puede comprobar los grupos amino a acilar, por ejemplo mediante diazotación y copulación, si se trata de grupos amino primarios, lo cual es el caso preferentemente. El aislamiento y secado de los colorantes según la invención igualmente ha de tener lugar con precaución, por ejemplo mediante precipitación de las sales alcalinas con cloruro sódico en solución débilmente ácida y mediante secado a temperatura moderadamente aumentada y, preferiblemente, al vacío.
15. Se deja reaccionar el medio de acilación durante tanto tiempo hasta que ya no se puede comprobar los grupos amino a acilar, por ejemplo mediante diazotación y copulación, si se trata de grupos amino primarios, lo cual es el caso preferentemente. El aislamiento y secado de los colorantes según la invención igualmente ha de tener lugar con precaución, por ejemplo mediante precipitación de las sales alcalinas con cloruro sódico en solución débilmente ácida y mediante secado a temperatura moderadamente aumentada y, preferiblemente, al vacío.
20. Se deja reaccionar el medio de acilación durante tanto tiempo hasta que ya no se puede comprobar los grupos amino a acilar, por ejemplo mediante diazotación y copulación, si se trata de grupos amino primarios, lo cual es el caso preferentemente. El aislamiento y secado de los colorantes según la invención igualmente ha de tener lugar con precaución, por ejemplo mediante precipitación de las sales alcalinas con cloruro sódico en solución débilmente ácida y mediante secado a temperatura moderadamente aumentada y, preferiblemente, al vacío.
25. Se deja reaccionar el medio de acilación durante tanto tiempo hasta que ya no se puede comprobar los grupos amino a acilar, por ejemplo mediante diazotación y copulación, si se trata de grupos amino primarios, lo cual es el caso preferentemente. El aislamiento y secado de los colorantes según la invención igualmente ha de tener lugar con precaución, por ejemplo mediante precipitación de las sales alcalinas con cloruro sódico en solución débilmente ácida y mediante secado a temperatura moderadamente aumentada y, preferiblemente, al vacío.
30. Se deja reaccionar el medio de acilación durante tanto tiempo hasta que ya no se puede comprobar los grupos amino a acilar, por ejemplo mediante diazotación y copulación, si se trata de grupos amino primarios, lo cual es el caso preferentemente. El aislamiento y secado de los colorantes según la invención igualmente ha de tener lugar con precaución, por ejemplo mediante precipitación de las sales alcalinas con cloruro sódico en solución débilmente ácida y mediante secado a temperatura moderadamente aumentada y, preferiblemente, al vacío.



262431



- en presencia de sales alcalinas de ácidos grasos inferiores, o de oxácidos polibásicos del fósforo como medio que neutraliza el ácido mineral, a temperaturas moderadamente altas y valores de pH de alrededor de 1 - 7, para detener en lo posible la substitución prematura de substituyentes lábiles. En el aislamiento y secado de los colorantes hay que observar igualmente las medidas de precaución antes indicadas.
- 5.
- Las sustancias de partida utilizadas según la invención, para cuya preparación no se reivindica protección, son obtenidas según métodos de por sí conocidos, por ejemplo mediante copulación de 1 mol de un compuesto de o-hidroxi-arildiazonio con un éster alfa-aril-alfa-acilacético, por ejemplo con un alquiléster alfa-fenil-alfa-formil-acético,
- 10.
- 15.
- subsiguiente saponificación del grupo carbalcoxi en el carbono en medio alcalino y reacción de una segunda molécula del mismo o de un distinto compuesto de o-carboxi- u o-hidroxiarildiazonio, a cuyo efecto se selecciona los componentes de tal manera que por lo menos uno de los mismos contiene un grupo amino acilable o un substituyente transformable en tal grupo. El producto previo convenientemente contiene por lo menos un grupo acil-amino, ya sea en el radical de uno u otro diazocomponente A o B, o en el radical R, particularmente cuando R está materializada por un radical arilo. Entonces es transformado en el colorante metalizado este grupo acil-amino en medio alcalino por saponificación en el grupo amino acilable y éste es acilado según la invención con un cloruro de ácido graso alfa- ó beta-halógeno, o con un halogenuro de azinilo que contiene más que un átomo de halógeno lábil. En los colorantes de parti-
- 20.
- 25.
- 30.



262431

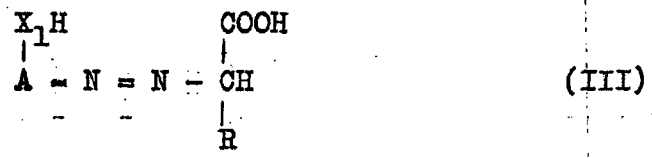
- da acilables, utilizables según el invento, el grupo amino es preferentemente primario, o luego secundario con un radical alifático inferior, por ejemplo un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, cianoe-  
 5. tilo, carboximetilo, sulfometilo, beta-sufoetilo, con un radical cicloalifático, por ejemplo el radical ciclohexilo, o un radical aralifático, por ejemplo el radical bencilo, o un radical bencilo aún ulteriormente substituido en el anillo de fenilo. Lo indicado aquí es válido conforme al sentido también para el radical amino en Z.  
 10.

- Métodos ulteriores para la preparación de colorantes de partida utilizables según la invención consisten, por ejemplo, en copular una hidrazona derivada de una o-carboxi-  
 15. arilhidrazina de un aldehído aromático con un compuesto de o-carboxi-, o-hidroxi- u o-aciloxiarildiazonio, a cuyo efecto se selecciona otra vez los componentes de tal manera que el colorante de partida contenga el grupo amino Z, o un substituyente transformable en un grupo amino acilable, el cual es transformado en cualquier fase apropiada de la sín-  
 20. tesis de colorante en el grupo amino, y acilado o azinilado con arreglo a la invención. Además se puede acoplar com- puestos orgánicos que contienen grupos metileno activados, también directamente con 2 moles de tales compuestos aril-  
 25. diazoicos que contienen en posición o con respecto al grupo diazoico un grupo que forma complejo, o un substituyente fá- cilmente transformable en tal grupo, por ejemplo un grupo acetiloxi, o tosiloxi, que son transformados antes o duran- te la metalización, por saponificación en el grupo hidro- xilo, a cuyo efecto otra vez han de seleccionarse los com-  
 30. ponentes de tal modo que en el colorante de partida que con-



262431

- tiene metal, o a metalizar, esté presente un grupo amino acilable, o bien un grupo amino acilado o azinilado según la invención. Como componentes de copulación se indica por ejemplo: nitroalcanos como nitrometano; alfa-carbonilalcanos como acetona, metiletilcetona, acetofenona;
5. cloroacetofenonas, nitroacetofenonas, acilaminoacetofenonas, derivados del ácido acilacético, como éster acetoacético, éster benzoilacético, éster oxalacético, derivados del ácido malónico, como los ésteres o amidas del mismo, compuestos de metileno activados por grupos ciano y carbonilo, como los derivados del ácido cianoacético, además sales de azolio que contienen grupos metilo activados, por ejemplo las sales del 2,3-dimetilbenzotiazolio, o del 1,2,3-trimetilbenzimidazolio.
- 10.
15. Un procedimiento ulterior, tercero, para la preparación de colorantes que contienen metal, según la invención, consiste en partir de productos intermedios metalizables de compuestos de formazano de fórmula general II, metalizando éstos primero y no formando, sino entonces el colorante acabado. Tales productos intermedios corresponden
20. a la fórmula general III



en la que X<sub>1</sub>H, A y R tienen el significado indicado en la fórmula II.

25. Son obtenidos por copulación de 1 mol de un compuesto de arildiazonio con un compuesto de metileno o de metino

262431



que después de efectuada la copulación en el átomo de C de metina, contienen aún un grupo carboxilo, o un substituyente transformable en un tal grupo, como por ejemplo un grupo ciano o grupo de éster carboxílico.

5. Después de que se haya efectuado en caso de necesidad la transformación de un substituyente tal en el grupo carboxilo, el producto intermedio de fórmula anterior es tratado con el medio que desprende metal pesado y entonces es transformado con 1 mol de un compuesto de arildiazonio que contiene por lo menos un grupo amido de la significación indicada en la fórmula I bajo Z y en posición vecina al grupo de diazonio un substituyente  $X_2H$  que fija metal, por copulación en el colorante de formazano que contiene metal.
10. Los dos componentes son seleccionados respectivamente de tal modo que estén presentes en total por lo menos uno y no más que cinco grupos que forman sal, intensamente ácidos. La metalización y la segunda copulación pueden ser llevadas a cabo eventualmente, asimismo en una sola fase operatoria.
15. Los diazo- y azocomponentes que entran en cuenta para este procedimiento ya han sido definidos más arriba como materias de partida para los dos primeros procedimientos según la invención.
- 20.

Detalles ulteriores sobre la preparación de colorantes de acuerdo con la invención se desprenden de los ejemplos siguientes.

25. Los colorantes que contienen metal pesado, obtenidos según los procedimientos descritos representan polvos oscuros que en forma de sus sales alcalinas son muy bien solubles en agua. Se prestan para la tintura y estampación de fibras celulósicas naturales y regeneradas en tonos pardorrojizos
- 30.



202431

- de color violeta, violeta azulado, azules, de azul marino, verdes hasta grises. El material celulósico es impregnado y estampado convenientemente a temperatura baja, por ejemplo a 20 - 50°C con la solución de colorante, eventualmente espesada, y el colorante entonces es fijado mediante tratamiento con fijadores de ácidos. Las fibras poliamídicas naturales y sintéticas son teñidas convenientemente en baño ácido, o estampadas con tintas de estampación neutras hasta débilmente ácidas, haciendo reaccionar entonces con las tinturas o estampaciones fijadores de ácidos. Como tales entran en consideración por ejemplo carbonato sódico, fosfato di- y trisódico, lejía de sosa; a temperaturas encima de 50°C también bicarbonato sódico. Aunque el tratamiento con estos medios pueda tener lugar ya a temperatura ambiente, o a temperatura ligeramente aumentada, no obstante es llevado a cabo a menudo (ventajosamente después de un suave secado intermedio del género impregnado o estampado) con resultado más bueno a temperatura aumentada, por ejemplo a 70° hasta a 160°C. En lugar de un postratamiento alcalino también se puede adicionar el fijador de ácido, particularmente con fijación en caliente, preferentemente en forma de bicarbonatos alcalinos, ya a los baños de impregnación, o a las pastas de estampación, efectuando entonces el desarrollo de la tintura mediante breve calentamiento o vaporizado a temperaturas encima de 100°C - 160°C. La adición de medios hidrótrofos a las tintas de estampación y baños de impregnación en este procedimiento es ventajosa, por ejemplo la adición de urea en cantidades de 10-200 g por litro de líquido tintóreo. Por el tratamiento con fijadores de ácidos los colorantes nuevos son fi-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



262431

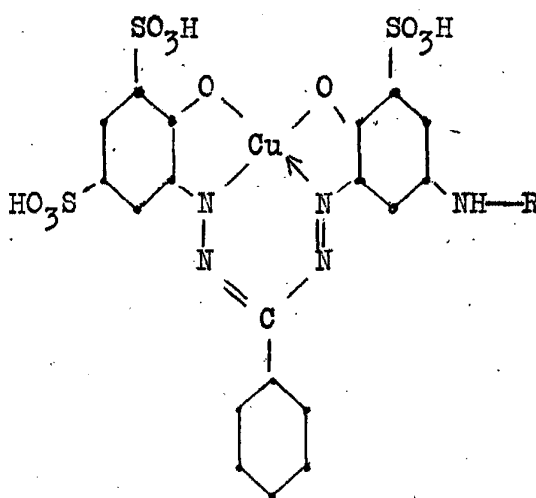
ados químicamente en la fibra y las tinturas celulósicas con ello producidas quedan, después del enjabonado, con la finalidad de eliminar colorante no fijado excelentemente sólidas a la humedad y muy bien sólidas a la luz.

5.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención. En ellos las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes, en tanto que no se observe expresamente otra cosa, son partes en peso. Las partes en peso se comportan con respecto a las partes en volumen como el gramo al centímetro cúbico.

10.

EJEMPLO 1.



15.

64,8 partes del compuesto de complejo de cobre del ms-fenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-5-aminofenil-3-sulfónico)-N'-(2'-hidroxifenil-3',5'-disulfónico) (obtenido por copulación de cantidades equimoleculares de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico diazotado y ácido 4-acetilamino-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico en presencia de sales de cobre con etiléster fenilformilacético



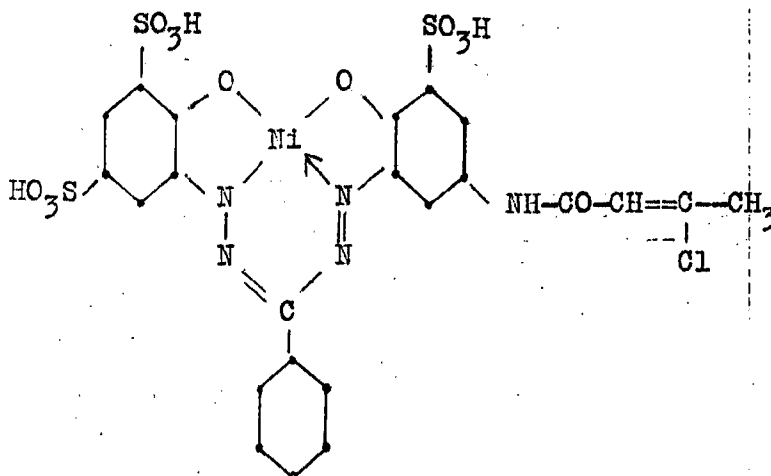
262431

- según método de por sí conocido y subsiguiente saponificación del grupo acetilamino con lejía de sosa diluída) son disueltas en 1200 partes de agua a un pH de 6,0 - 6,5. A esta solución se añade a gotas dentro de una hora a 45-50°
5. 24 partes de 2,4,5,6-tetracloropirimidina en 100 partes de acetona, simultáneamente con una solución acuosa de carbonato sódico de tal modo que el pH de la mezcla reaccional siempre quede situado a 6,0 - 6,5. Tan pronto que la condensación esté terminada, el colorante de fórmula antes indicada en la que R significa el radical 4,5,6-tricloropirimidilo-(2), o bien el radical 2,5,6-tricloropirimidilo-(4), es precipitado por adición de cloruro sódico, filtrado, lavado con solución de cloruro sódico diluída y cuidadosamente secado al vacío. Representa un polvo oscuro que se disuelve en agua, dando color azul.
- 10.
- 15.

A 50° se fulardea algodón con una solución al 1% de este colorante que contiene aún 20 partes de carbonato sódico y 200 partes de urea por litro. El género impregnado es secado, seguidamente calentado durante 4 minutos a 140-160°, siendo finalmente enjabonado hirviendo durante 30 minutos. Se obtiene una tintura azul igual sólida a ebullición con agua.

20.

EJEMPLO 2.





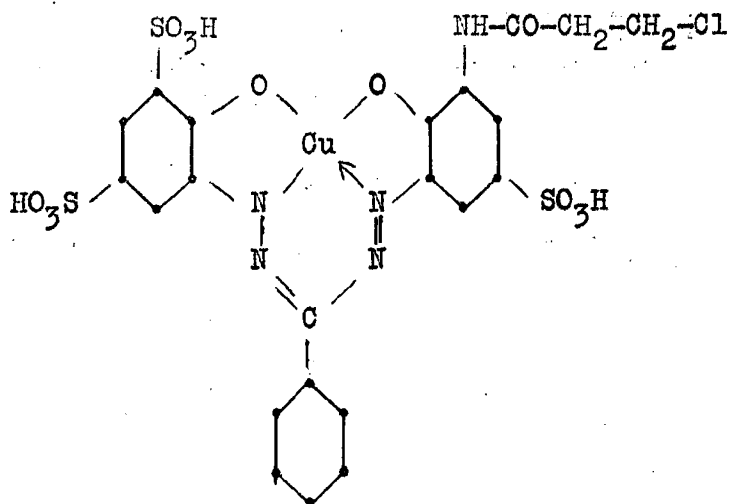
262431

- 64,3 partes del compuesto de complejo de níquel del ms-fenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-5-aminofenil-3-sulfónico)-N'-(2'-hidroxifenil-3',5'-disulfónico) (obtenido por copulación de cantidades equimoleculares de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico diazotado y ácido 4-acetilamino-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico, en presencia de sales de níquel con etiléster fenilformilacético con arreglo a método de por sí conocido y subsiguiente saponificación del grupo acetilamino con lejía de sosa diluída)
5. son disueltas a neutralidad en 1200 partes de agua. A esta solución se añade a gotas a 30 - 35° dentro de una hora 21 partes de cloruro de ácido beta-clorocrotónico en 100 partes de acetona simultáneamente con una solución de carbonato sódico acuosa de tal modo que la mezcla reaccional quede siempre neutra. Tan pronto que ya no se pueda comprobar ninguna amina libre, es precipitado el colorante mediante adición de cloruro sódico, separado por filtración y lavado con solución de cloruro sódico diluido. El colorante, después de secado al vacío, representa un polvo oscuro que se disuelve en agua con color violeta.
- 10.
- 15.
20. 2 partes del colorante son disueltas en 4000 partes de agua y mezcladas con 20 partes de lejía de sosa de 36° Bé. Se introduce a 40-45° 100 partes de algodón en el baño tintóreo, caletándolo dentro de 30 minutos a 80-85°. Simultáneamente se añade tanto cloruro sódico que el contenido finalmente es de 150 partes por litro y se tiñe durante una hora a esta temperatura. Seguidamente el género tintorero es enjuagado y enjabonado durante 30 minutos hirviendo, a cuyo efecto la solución jabonosa es teñida sólo poco.
- 25.
30. Se obtiene una tintura violeta sólida.



262431

EJEMPLO 3.



5. 64,8 partes del compuesto de complejo de cobre del ms-fenilformazono del ácido N-(2-hidroxi-3-aminofenil-5-sulfónico)-N'-(2'-hidroxifenil-3',5'-disulfónico) (obtenido por copulación de cantidades equimoleculares de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico diazotado y ácido 6-acetilamino-2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico en presencia de sales de cobre según método de por sí conocido con etiléster fenilformilacético y siguiente saponificación
10. del grupo acetilamino con lejía de sosa diluída) son disueltas en 1200 partes de agua a un pH de 6,5  $\pm$  7,0. A esta solución se adiciona dentro de una hora a 40  $\pm$  45 $^{\circ}$  a gotas 19 partes de cloruro de ácido beta-cloropropiónico en 100 partes de acetona, simultáneamente con una solución de
15. carbonato sódico acuosa de tal manera que la reacción quede siempre neutra. Después de terminada la condensación el producto reaccional es precipitado mediante adición de cloruro sódico. El colorante es separado por filtración, lavado con solución de cloruro sódico diluído y secado al vacío a 40  $\pm$



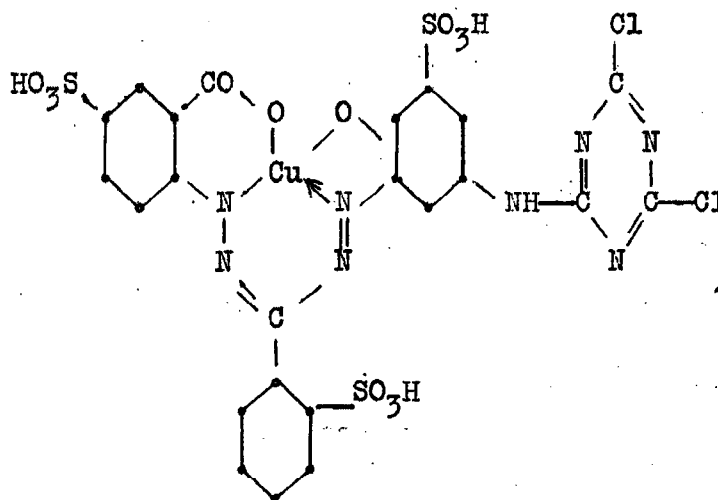
262431

45°. Después del secado representa un polvo oscuro que se disuelve en agua con color azul.

Si se impregna algodón con una solución acuosa al 2%, espesada mediante alginato sódico, de este colorante que contiene 200 g de urea y 20 g de bicarbonato sódico por litro, y si el género después de un secado suave es calentado durante 5 minutos a 130 - 150°C, enjabonado en caliente, enjuagado y secado, entonces se obtiene una tintura de un azul intenso, sólido al lavado.

10.

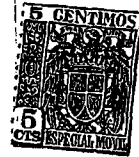
EJEMPLO 4.



67,6 partes del compuesto de complejo de cobre del ms-fenilformazano de ácido o-sulfónico de ácido N-(2-hidroxi-5-aminofenil-3-sulfónico)-N'-(2'-carboxifenil-4'-sulfónico) (obtenido por copulación de ácido 4-acetilamino-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico diazotado con la hidrazona, a base de ácido benzaldehído-2-sulfónico y ácido fenilhidrazin-2-carboxílico-4-sulfónico con arreglo a método de por sí conocido y subsiguiente cuprificación y saponificación del grupo acetilamino con lejía de sosa diluída) son disueltas en 1200 partes de agua a neutralidad. Esta solución es adicionada

15.

20.



262431

a gotas dentro de dos horas a 0 - 2° a una suspensión acuosa, finamente dispersa, de 22,2 partes de cloruro cianúrico, obtenida, vertiendo una solución del cloruro cianúrico en 150 partes de acetona sobre agua helada a un pH de 2,0 - 2,5.

5.

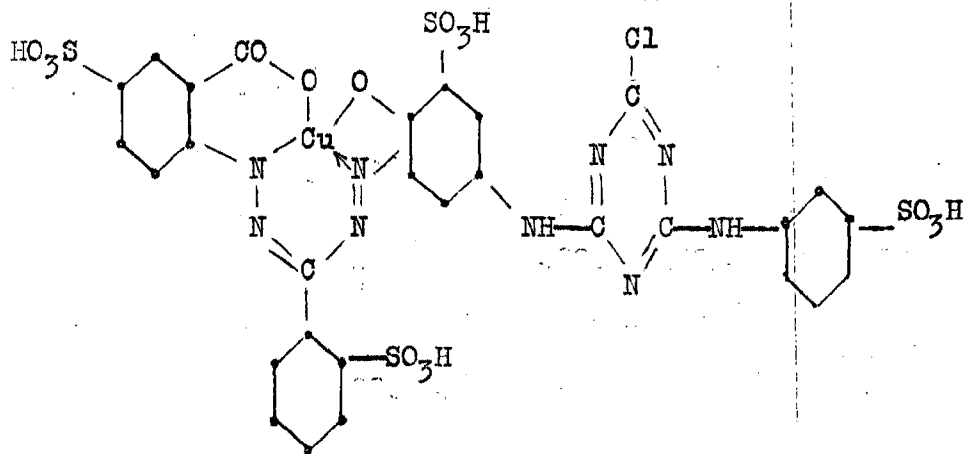
Tan pronto que ya no se pueda comprobar ningún colorante de partida, el colorante de fórmula antes indicada es segregado mediante adición de cloruro sódico, separado por filtración, lavado con solución de cloruro sódico diluido y, finalmente, secado al vacío. El colorante se disuelve en agua, dando color azul.

10.

A 20° es fulardeado algodón con una solución al 1% del nuevo colorante con adición de 15 partes de carbonato sódico por litro, arrollado, y dejado en reposo durante dos horas a temperatura ambiente. A continuación el material tintóreo es enjuagado y enjabonado hirviendo durante 30 minutos. Se obtiene una hermosa tintura azul sólida.

15.

EJEMPLO 5.



67,6 partes del compuesto complejo de cobre del ms-o-sulfofenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-5-aminofenil-3-

20.

262431



- sulfónico(-N'-(2'-carboxifenil-4'-sulfónico), (obtenido por copulación de ácido 4-acetilamino-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico diazotado con la hidrazona, a base de ácido benzaldehído-2-sulfónico y ácido fenilhidrazin-2-carboxílico-4-sulfónico de acuerdo con método de por sí conocido, cupri-ficación y saponificación del grupo acetilamino con lejía de sosa diluída) son disueltas a neutralidad en 1200 partes de agua. Esta solución es adicionada a gotas dentro de 2 horas a 0 - 2° a una suspensión acuosa finamente dispersa
- 5.
10. de 22,2 partes de cloruro cianúrico (obtenido virtiendo una solución del cloruro cianúrico en 150 partes de acetona sobre agua helada). Tan pronto que ya no se pueda comprobar ninguna materia de partida es acidulada débilmente la mezcla reaccional, virtiendo cautelosamente a gotas una solución de carbonato sódico diluída a 0 - 2° (pH 6,0 - 6,5). El producto de condensación es segregado mediante adición de cloruro sódico, separado por filtración, lavado con solución de cloruro sódico diluída y disuelto, sin secado, en 1200 partes de agua. Esta solución es mezclada con una solución neutra de 20,8 partes de ácido 1-aminobencen-3-sulfónico en
- 15.
20. 300 partes de agua y calentada seguidamente a 40 - 45° hasta que ya no cambia el pH de la mezcla reaccional. Mediante adición de cloruro sódico es precipitado el colorante de fórmula antes indicada, separado por filtración, lavado con solución de cloruro sódico diluída y secado al vacío. El colorante representa un polvo oscuro que se disuelve en
25. agua, dando color azul.

Si se fulardea algodón con una solución acuosa al 2% de este colorante a 20°, secándolo y tratándolo luego con una solución de hidróxido sódico al 1% que contiene aún un

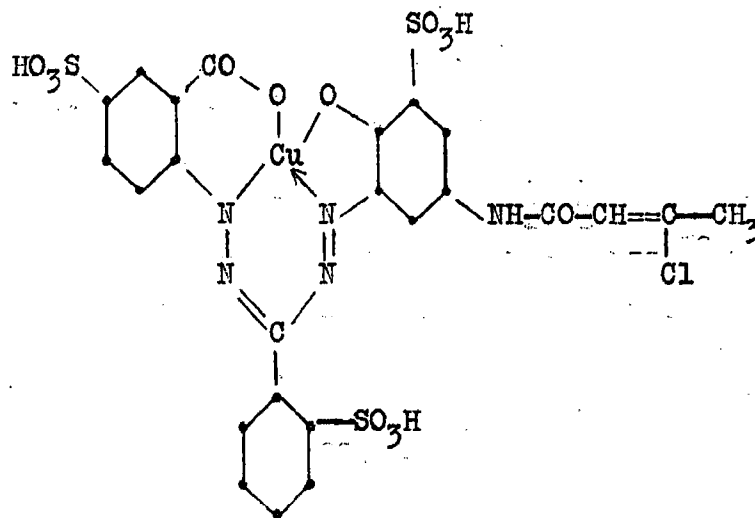
30.



262431

30% de cloruro sódico, vaporizando a continuación durante 5 minutos a 100 - 103°, enjuagando seguidamente el material tintóreo y enjabonando hirviendo durante 30 minutos, entonces se obtiene una tintura azul sólida.

5. EJEMPLO 6.



- 61,5 partes de m-sulfofenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-5-aminofenil-3-sulfónico)-N'-(2'-carboxifenil-4'-sulfónico) (obtenido por copulación del compuesto de diazonio a base de ácido 4-acetilamino-2-amino-1-hidroxi-bencen-6-sulfónico con la hidrazona a base de ácido benzaldehído-2-sulfónico y ácido fenilhidrazin-2-carboxílico-4-sulfónico y siguiente saponificación del grupo acetilamino con lejía de sosa diluída) son disueltas en 1200 partes de agua a un pH de 6,0 - 6,5. A esta solución son adicionadas a gotas dentro de una hora a 45 - 50° 21 partes de cloruro de ácido beta-clorocrotónico en 100 partes de acetona, simultáneamente con una solución acuosa de carbonato sódico de tal modo que la mezcla reaccional quede continuamente neutra. Tan pronto que ya no se pueda comprobar ninguna amina libre, el colorante es transformado mediante adición
- 10.
- 15.
- 20.



262431

de una solución de sulfato de cobre (correspondiente a 7 partes de cobre) según método de por sí conocido en el correspondiente compuesto complejo de cobre. El colorante que contiene cobre seguidamente es precipitado por adición de cloruro sódico, separado por filtración, lavado con solución de cloruro sódico diluida y cuidadosamente secado al vacío.

Representa un polvo oscuro que se disuelve en agua, dando color azul.

2 partes del colorante son disueltas en 4000 partes de agua y mezcladas con 20 partes de lejía de sosa de 36 Bé. Se introduce a 40 - 45° 100 partes de algodón en el baño tintóreo, calentándolo dentro de 30 minutos a 80 - 85°. Al mismo tiempo se añade tanto cloruro sódico que el contenido finalmente es de 150 partes por litro, y se tiñe a esta temperatura durante una hora. A continuación el material tintóreo es enjuagado y enjabonado hirviendo durante 30 minutos. Se obtiene una tintura azul sólida.

Por empleo de cantidades equivalentes de los componentes relacionados en la tabla siguiente, y manteniendo las condiciones de acilación indicadas, son obtenidos, según el procedimiento descrito en los ejemplos anteriores, colorantes posteriores según la invención de los que resultan sobre algodón tinturas de similares buenas propiedades.

T A B L A :



262431

Nº	Colorante de aminoformazilo	Metal	Medio de acilación	Condiciones de acilación		tono de color
				pH	Temp.	
1	ms-fenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-5-amino-fenil-3-sulfónico)-N'-(2'-hidroxifenil-3',5'-disulfónico)	Cu	2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-45º	azul
2	id.	Cu	5-bromo-2,4,6-tricloro-pirimidina	6,0-6,5	30-35º	"
3	id.	Cu	5-metil-2,4,6-tricloro-pirimidina	7,0-7,5	80-85º	"
4	id.	Cu	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
5	id.	Cu	2-ureído-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
6	id.	Cu	2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	"
7	id.	Cu	2-(2'-sulfofenil-amino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	"
8	id.	Cu	2-(2',5'-disulfofenil-amino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	"
9	id.	Cu	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
10	id.	Cu	cloruro de ácido beta-cloropropiónico	6,5-7,0	30-35º	"
11	ms-fenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-5-amino-fenil-3-sulfónico)-N'-(2'-hidroxifenil-3',5'-disulfónico)	Cu	cloruro de ácido beta-bromocrotónico	6,5-7,0	30-35º	"



262431

Nº	Colorante de aminoformazilo	Metal	Medio de acilación	Condiciones de acilación		tono de color
				pH	Temp.	
12	ms-fenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-5-amino-fenil-3-sulfónico)-N'-(2'-hidroxifenil-3',5'-disulfónico)	Cu	cloruro de ácido beta-cloroacrílico	6,5-7,0	30-35º	azul
13	id.	Cu	cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico	6,5-7,0	30-35º	"
14	id.	Cu	anhídrido cloromaleico	6,5-7,0	30-35º	"
15	id.	Cu	cloruro de m-(beta-cloroetilsulfamilo)-benzoílo	6,5-7,0	30-35º	"
16	id.	Ni	2,4,5,6-tetracloropirimidina	6,0-6,5	40-45º	violeta
17	id.	Ni	2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-45º	"
18	id.	Ni	cloruro de ácido beta-cloropropiónico	6,5-7,0	30-35º	"
19	id.	Ni	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
20	id.	Ni	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
21	id.	Ni	anhídrido cloromaleico	6,5-7,0	30-35º	"
22	id.	Ni	2-(2',5'-disulfofenil-amino)4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	"
23	id.	Ni	2-(3'-sulfofenilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	"
24	id.	Ni	cloruro de ácido betacloroacrílico	6,5-7,0	30-35º	"



262431

Nº	Colorante de aminoformazilo	Metal	Medio de acilación	Condiciones de acilación		tono de color
				pH	Temp.	
25	ms-fenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-5-amino-fenil-3-sulfónico)-N'-(2'-hidroxifenil-3',5'-disulfónico)	Ni	2-ureído-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	violeta
26	ms-fenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-3-amino-fenil-5-sulfónico)-N'-(2'-hidroxifenil-3',5'-disulfónico)	Cu	2,4,5,6-tetracloropirimidina	6,0-6,5	40-45º	azul
27	id.	Cu	2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-45º	"
28	id.	Cu	5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	30-35º	"
29	id.	Cu	5-metil-2,4,6-tricloropirimidina	7,0-7,5	80-85º	"
30	id.	Cu	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
31	id.	Cu	2-ureído-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
32	id.	Cu	2-(2'-sulfonilamino)-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-45º	"
33	id.	Cu	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
34	id.	Cu	cloruro de ácido betaclorocrotónico	6,5-7,0	30-35º	"
35	id.	Cu	cloruro de ácido betabromocrotónico	6,5-7,0	30-35º	"
36	id.	Cu	cloruro de ácido betacloroacrílico	6,5-7,0	30-35º	"

262431



Nº	Colorante de aminoformazilo	Metal	Medio de acilación	Condiciones de acilación		tono de color
				pH	Temp.	
37	ms-fenilformazano de ácido N-(2-hidroxil-3-amino-fenil-5-sulfónico)-N'-(2'-hidroxifenil-3',5'-disulfónico).	Cu	cloruro de m-(beta-cloroeetil-sulfamil)-benzoílo	6,5-7,0	30-35º	azul
38	id.	Cu	anhídrido cloromaleico	6,5-7,0	30-35º	"
39	id.	Cu	cloruro de ácido 2,6-dicloropirimidin-4-carboxílico	6,5-7,0	30-35º	"
40	ms-fenilformazano de ácido p-sulfónico-N-(2-hidroxil-5-aminofenil-3-sulfónico)-N'-(2'-carboxifenil-4'-sulfónico)	Cu	2,4,5,6-tetracloro-pirimidina	6,0-6,5	40-45º	"
41	id.	Cu	2,4,6-tricloro-pirimidina	6,0-6,5	40-45º	"
42	id.	Cu	5-metil-2,4,6-tricloropirimidina	7,0-7,5	80-85º	"
43	id.	Cu	2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
44	id.	Cu	2-ureido-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
45	id.	Cu	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
46	id.	Cu	cloruro de ácido betacloropropiónico	6,5-7,0	30-35º	"
47	id.	Cu	cloruro de ácido betaclorocrotónico	6,5-7,0	30-35º	"
48	id.	Cu	cloruro de ácido betacloroacrílico	6,5-7,0	30-35º	"



262431

Nº	Colorante de aminoformazilo	Metal	Medio de acilación	Condiciones de acilación		tono de color
				pH	Temp.	
49	ms-fenilformazano de ácido p-sulfónico-N-(2-hidroxi-5-aminofenil-3-sulfónico)-N'-(2'-carboxifenil-4'-sulfónico)	Cu	anhídrido cloromaleico	6,5-7,0	30-35º	azul
50	ms-fenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-5-aminofenil-3-sulfónico)-N'-(2'-carboxifenil-4'-sulfónico)	Cu	cloruro de cianuro	2,0-2,5	0-5º	"
51	id.	Cu	2-(2'-5'-disulfofenilamino)-4,6-dicloro,1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-50º	"
52	ms-p-sulfofenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-3-aminofenil-5-sulfónico)-N'-(2'-hidroxi-5'-clorofenil-3'-sulfónico)	Cu	cloruro de cianuro	2,0-2,5	0-5º	"
53	id.	Cu	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"
54	ms-p-sulfofenilformazano de ácido N-(2-hidroxi-3-amino-5-metilsulfonilfenil)-N'-(2'-hidroxi-3',5'-disulfónico)	Cu	cloruro de cianuro	2,0-2,5	0-5º	"
55	id.	Cu	2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-45º	"
56	id.	Cu	2,4,5,6-tetracloropirimidina	6,0-6,5	40-45º	"
57	id.	Cu	2-metoxi-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	5,0-5,5	30-35º	"

262431



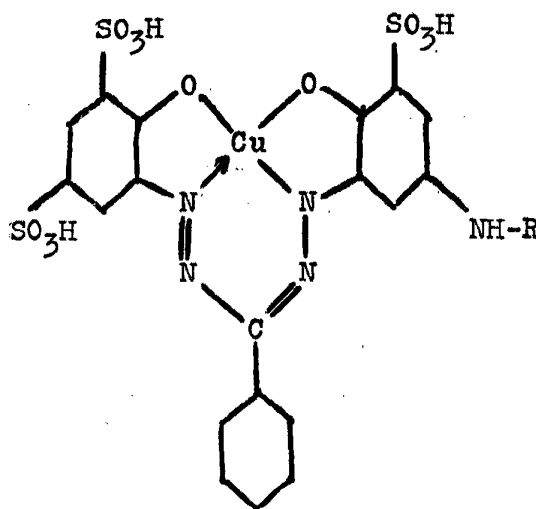
Nº	Colorante de aminoformazilo	Metal	Medio de acilación	Condiciones de acilación		tono de color
				pH	Temp.	
58	ms-p-sulfofenil-formazano de ácido N-(2-hidroxil-3-amino-5-etilsulfonilfenil)-N'-(2'-hidroxifenil)-3',5'-disulfónico)	Cu	2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-50º	azul
59	id.	Cu	2,4,5,6-tetracloropirimidina	6,0-6,5	40-50º	"
60	ms-p-sulfofenil-formazano de ácido N-(2-hidroxil-3-aminofenil-5-sulfonamido)-N'-(2'-hidroxifenil)-3',5'-disulfónico	Cu	2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-50º	"
61	id.	Cu	2,4,5,6-tetracloropirimidina	6,0-6,5	40-50º	"
62	id.	Cu	cloruro de cianuro	2,0-2,5	0-5º	"
63	ms-p-sulfofenil-formazano de ácido N-(2-hidroxil-3-aminofenil-5-sulfónico)-N'-(2'-hidroxil-5'-nitrofenil-3'-sulfónico)	Cu	2,4,6-tricloropirimidina	6,0-6,5	40-50º	"
64	ms-p-aminofenil-formazano de ácido N-(2-carboxifenil-4-sulfónico)-N'-(2'-carboxifenil-4'-sulfónico)	Cu	2-(2',5'-disulfofenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-50º	azul que tira a violeta
65	id.	Ni	id.	6,0-6,5	40-50º	verde aceituna
66	ms-p-aminobenzoil-formazano de ácido N-(2-carboxifenil-4-sulfónico)-N'-(2'-carboxifenil-4'-sulfónico)	Cu	id.	6,0-6,5	40-50º	rojo que tira a pardo
67	id.	Ni	id.	6,0-6,5	40-50º	verde que tira a amarill



262431

Nº	Colorante de aminoformazilo	Metal	Medio de acilación	Condiciones de acilación		tono de color
				pH	Temp.	
68	ms-m-aminobenzoil-formazano de ácido N-(2-carboxifenil-4-sulfónico)-N'-(2'-carboxifenil-4'-sulfónico)	Cu	2-(2',5'-disulfofenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina	6,0-6,5	40-50°	rojo que tira a pardo
69	id.	Ni	id.	6,0-6,5	40-50°	verde que tira a amarillo

EJEMPLO 7.



5. 26,9 partes de ácido 2-amino-hidroxibencen-4,6-disulfónico son diazotadas indirectamente. La suspensión del compuesto de diazonio es adicionada a gotas bajo buena agitación a una suspensión de 20,4 partes de etiléster fenilformilacético en 200 partes en volumen de agua, 250 partes en volumen de dioxano, y 10,5 partes en volumen de una solución de lejía de sosa 10-n en presencia de tal cantidad de carbonato sódico calcinado a 0 - 10° que después



de la incorporación del compuesto de diazonio la mezcla reaccional presente ligera reacción fenolftaleinalcalina. Después de terminada la copulación es ajustada mediante adición de ácido clorhídrico concentrado al pH 7, siendo diluida y

5. calentada a ebullición. Después de la adición de tanta lejía de sosa 10-n que quede garantizada intensa reacción alcalina hasta el final de la saponificación, es mantenido el producto reaccional durante 10 minutos a temperatura de ebullición, en el refrigerante de reflujo. La solución del producto de saponificación seguidamente es ajustada mediante ácido clorhídrico al pH 7, mezclada con una solución de sulfato de cobre (correspondiente a 7 partes de cobre) y seguidamente copulada a 0 - 10<sup>2</sup> con la sal de diazonio neutralizada, obtenida mediante diazotación de 38,7 partes de una mezcla consistente en ácido 4- $\left[2',5',6'\text{-tricloropirimidil-(4')-amino}\right]$ -2-amino-1-hidroxibencén-6-sulfónico, o bien 4- $\left[4',5',6'\text{-tricloropirimidil-(2')-amino}\right]$ -2-amino-1-hidroxibencén-6-sulfónico (preparado por condensación de ácido 2-acetilamino-4-amino-1-hidroxibencén-6-sulfónico con 2,4,5,6-tetracloropirimidina y subsiguiente saponificación del grupo acetilamino con ácido clorhídrico acuoso al 10% a 90<sup>2</sup>).
- 10.
- 15.
- 20.

Después del calentamiento a 40-45<sup>2</sup> el complejo de formazano que contiene cobre, de fórmula anterior, en la que R significa el radical 4,5,6-tricloropirimidilo-(2), o bien el 2,5,6-tricloropirimidilo-(4), es precipitado mediante adición de cloruro sódico, separado por filtración, lavado con solución de cloruro sódico y cuidadosamente secado al vacío. Representa un polvo oscuro que se disuelve en agua con color azul.

- 25.
30. Se fulardea a 50<sup>2</sup> algodón con una solución al 1% de



262431

este colorante que contiene todavía 20 partes de carbonato sódico y 200 partes de urea por litro. El género impregnado es secado, luego calentado durante 4 minutos a 140-160° y, finalmente, enjabonado hirviendo durante 30 minutos. Se obtiene una tintura igual azul sólida a la ebullición con agua.

5.

Si se substituye en el ejemplo anterior el ácido 4-tricloropirimidilamino-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico por 35,2 partes de ácido 4-dicloropirimidilamino-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico, entonces se obtiene un colorante similar.

10.

EJEMPLO 8.

2 partes del colorante obtenido según el ejemplo 3 son disueltas en 5000 partes de agua a 40° y seguidamente mezcladas con 0,5 partes de un dispersante no ionógeno, por ejemplo el producto de condensación, a base de 25 moles de óxido de etileno y 1 mol de alcohol octaldeílico u octadecilamina, 6 partes de ácido acético y, finalmente, con 0,5 partes de un compuesto de amonio policuaternario, por ejemplo del producto de condensación a base de 11,5 partes de N,N',N''-pentametildietilentriamina y 14,3 partes de éter beta, beta'-diclorodimetílico.

15.

En el baño tintóreo así obtenido se introduce 100 partes de lana, calentándolo durante 30 minutos a ebullición y se tiñe durante una hora a esta temperatura. Entonces son adicionadas al baño tintóreo 4 partes de amoníaco al 25% y el baño es hervido ulteriormente aún durante 30 minutos. A continuación es enjuagado, a cuyo baño de enjuagar son adicionadas 3 partes de ácido fórmico al 85% por 100 partes de agua. Se obtiene una tintura uniforme azul de buenas solidez.

20.

25.

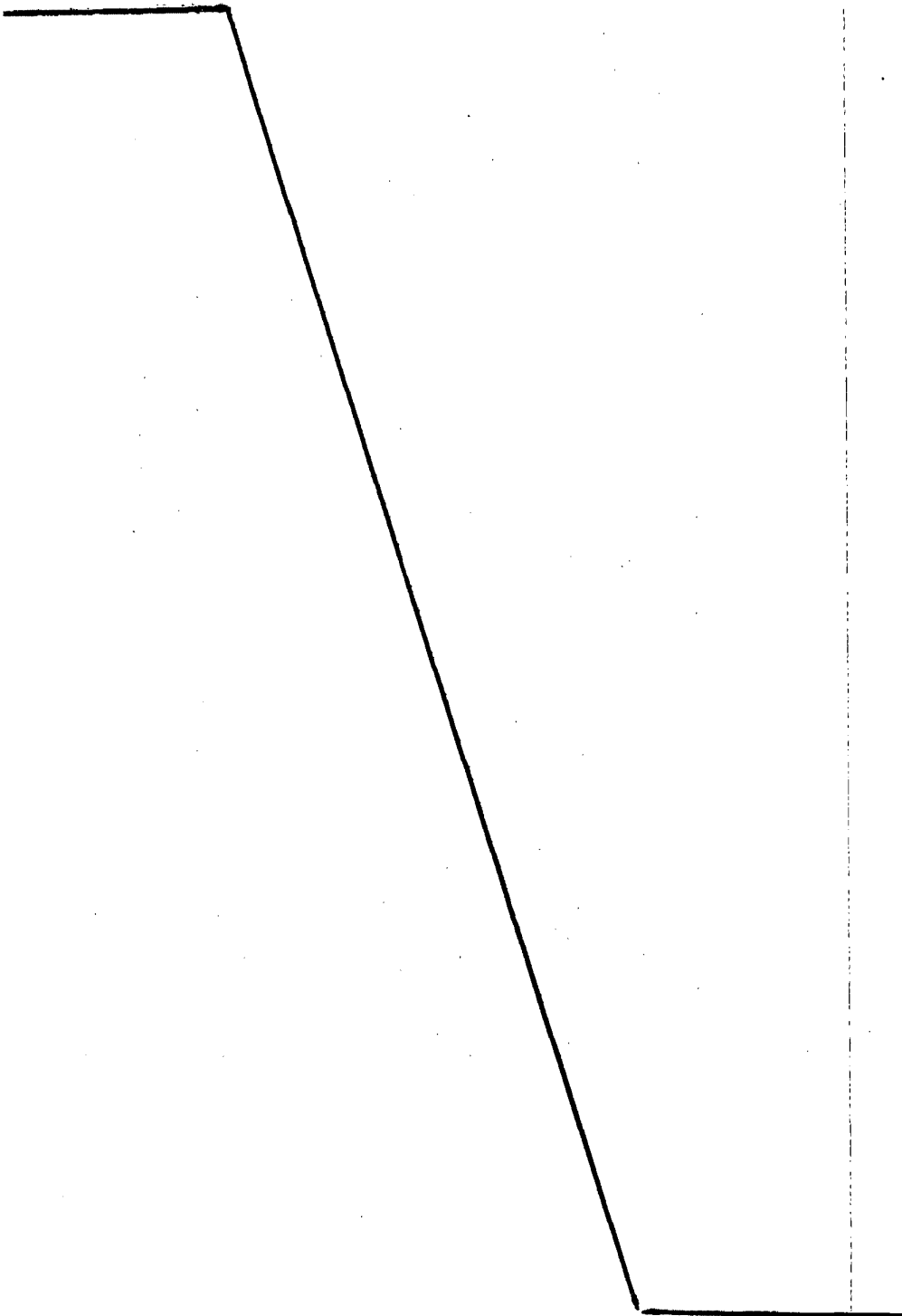
La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales al-

30.

202431



canzará igualmente la protección que se reaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



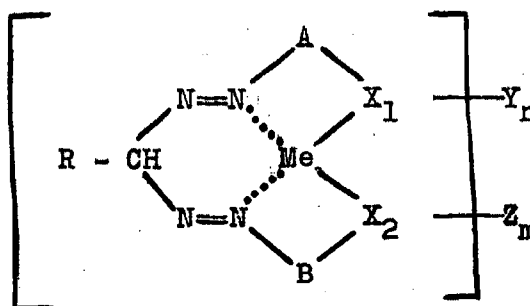


262431

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas No. 80570 del 13 de noviembre de 1.959 y No. 11833/60 del 26 de octubre de 1.960, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos que contienen metal, de fórmula general



en la que significan

R un radical monovalente,

10. A y B sendos radicales de un diazocomponente que contiene  $X_1$ , o bien  $X_2$ , en posición orto con respecto al enlace azoico,

$X_1$  y  $X_2$  sendos substituyentes que fijan metal,

15. Y un substituyente hidrosolubilizador que forma sal, el cual presenta disociación intensamente ácida,

20. Z un grupo amido, cuyo componente orgánico contiene por lo menos un substituyente lábil que reacciona con álcalis bajo arrastre del par de electrones de enlace, o un substituyente que contiene un grupo amino de esta naturaleza,

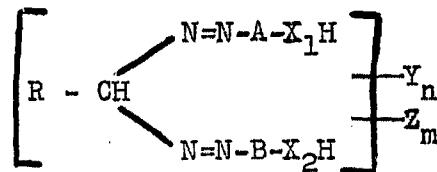


- 32 - 26 24 31

Me un metal pesado del número atómico 24-29,  
 n un número entero positivo de 1-5, y  
 m un número entero positivo de a lo sumo 2,  
 caracterizado porque se transpone colorantes de fórmula anterior en la que Z significa un grupo amino acilable, o un sustituyente que contiene un grupo amino acilable, con medios de acilación de cadena abierta, o cíclicos, que contienen más que un sustituyente lábil, bajo tales condiciones que el grupo amido substituído contiene aun por lo menos un sustituyente lábil.

5.  
  
  
  
  
  
  
  
  
10.

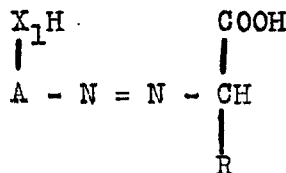
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se transpone colorantes de fórmula general



en la que R, A, B, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Y, Z, m y n tienen la significación indicada en la reivindicación 1, con un medio que introduce un metal pesado de los números atómicos 24-29.

15.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata un producto intermedio metalizable de fórmula general



en la que significa

20.

X<sub>1</sub>H un grupo metalizable que se encuentra en posición orto con respecto al grupo azo, y los demás símbolos R y A tienen el significado indicado en la reivindicación 1,

26 24 3 1



- primero con un medio que desprende metal pesado de los números atómicos 24 a 29 y porque seguidamente se transforma, con un compuesto de arildiazonio que contiene por lo menos un grupo del significado indicado en la reivindicación 1 bajo Z y,
5. en posición vecina al grupo de diazonio un sustituyente  $X_2H$  que fija metal por copulación en el colorante de formazano que contiene metal, a cuyo efecto se seleccionan los dos componentes de tal manera que contengan en total por lo menos 1 y a lo sumo 5 sustituyentes hidrosolubilizadores que forman sal, intensamente ácidos.
10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de un halogenuro de ácido graso beta-halógeno como medio de acilación.
15. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de tales compuestos de halógenoazina como medio de acilación que contienen en un hétérociclo de 6 eslabones de carácter aromático, por lo menos 2 átomos de nitrógeno del anillo terciario, y en los átomos de carbono vecinos a estos por lo menos dos átomos de halógeno de los números atómicos 17-35.
20. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4 y 5, caracterizado por el empleo de tetrahalógenopirimidinas como medio de acilación.
25. 7. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el empleo de un colorante que contiene un grupo amido derivado de un ácido graso beta-halógeno.
30. 8. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el empleo de un colorante que como grupo Z contiene un grupo amino substituído por un anillo de azina de carácter aromático, a cuyo efecto el anillo de azina contiene

34-262431



por lo menos 2 átomos de nitrógeno de anillo terciarios y en los átomos de carbono de anillo vecinos a éstos por lo menos un átomo de halógeno de los números atómicos 17-35.

5. 9. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el empleo de un compuesto de arildiazonio que contiene como grupo Z un grupo amino substituído por un anillo de azina de carácter aromático, a cuyo efecto el anillo de azina contiene 2 átomos de N de anillo terciarios y en los átomos de carbono de anillo vecinos a éstos por lo menos un átomo de halógeno de los números atómicos 17-35.
10. 10. Procedimiento para la preparación de colorantes reactivos que contienen metal.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 34 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de noviembre de 1.960.

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

JAIÑE ISERN BIVALLER  
F.P.

R/pp.  
tr:jpt.