



PATENTE DE INVENCION

Ref: I.C.I. Case No. D.18071.

322 509

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la obtención de colorantes azo".

=====

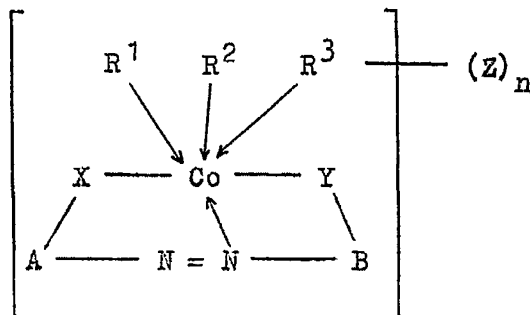
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1. Inglaterra.

=====

La presente invención se relaciona con colorantes azo y más particularmente con tales colorantes que contienen metales, cuyos colorantes son valiosos para el teñido de materiales textiles, en particular celulósicos y de lana.



De acuerdo con la invención, se proporcionan los colorantes azo que contienen metales, de fórmula.



- en la que A representa un radical fenileno o naftileno sustituido o sin sustituir, que incluye el grupo -O- ó -COO- representado por X en posición orto respecto al grupo azo, o bien A representa el residuo de un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno, en el que X representa un átomo de nitrógeno que forma parte del anillo heterocíclico y que está directamente unido o bien ligado a un átomo de carbono adyacente al átomo de carbono que lleva el grupo azo; B-Y- representa el residuo de un componente de acoplamiento que se acopla en posición orto o próxima a un grupo metalizable; Y representa -O- ó -NR, donde R es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo; Z es un radical acilo que contiene un grupo reactivo capaz de formar un enlace químico covalente con grupos hidroxilos o aminos presentes en materiales textiles y que está fijado a un grupo alquilo -N-inferior ó -NR-, que a su vez está fijado a un átomo de carbono de un anillo arilo presente
- 5.
- 10.
- 15.



- en A ó B o que forma parte de R^1 , R^2 ó R^3 ; n representa 1, 2 ó 3; y R^1 , R^2 y R^3 forman conjuntamente por lo menos una molécula de un enlazador polidentado donador de nitrógeno, estando unidos los enlaces coordinados que unen el citado enlazador al átomo de cobalto a átomos de nitrógeno presentes en el citado enlazador, o cuando dicho enlazador es uno bidentado donador de nitrógeno que solo contiene 2 átomos de nitrógeno capaces de unirse al átomo de cobalto, entonces el tercero de entre R^1 , R^2 y R^3 representa un enlazador monodentado.
- 5.
10. Los residuos de los componentes acopladores representados por B-Y- pueden ser los residuos de cualesquiera componentes acopladores que se acoplen en posición orto o próxima a un grupo hidroxilo o amino, alquilamino inferior o fenilamino, o a un grupo ceto enólico o a un grupo ceto que enlice a un grupo hidroxilo, pero preferiblemente B representa el residuo de un componente de acoplamiento del fenol, naftol, acilacetarilamida, 5-pirazolona, en particular 1-aril-5-pirazolona, 5-aminopirazol o la serie naftilamina.
- 15.
20. Como ejemplos de sustitutivos, además de los radicales acilos representados por Z, que pueden unirse a A o que pueden unirse a radicales arilos, preferiblemente radicales fenilos o naftilos, presentes en los residuos de los componentes de acoplamiento representados por B, pueden mencionarse los átomos de cloro o bromo, ⁶grupos nitro, ciano, alquilo inferior, en particular metilo, alcoxilo inferior, en particular metoxilo, alquil-sulfonilo inferior, tal como metilsulfonilo y etilsulfonilo, ácido sulfónico, ácido carboxílico, sulfonamida y sulfonamida
- 25.
- 30.



- sustituida, tal como alquil-sulfonamida N-inferior y alquil-sulfonamida N-hidroxi-inferior, por ejemplo N-metil-sulfonamida, N:N-dietilsulfonamida, N-(beta-hidroxietyl) sulfonamida y N:N-di(beta-hidroxietyl)sulfonamida, fenilazo o naftilazo sustituidos o sin sustituir, y acilamino no reactivo, tal como formilamino, acetilamino, benzoilamino, benceno sulfonamido, p-toluenosulfonilamino, carbo-metoxiamino, carboetoxiamino y carboisopropoxiamino.
- 5.
- A lo largo de esta descripción, los términos grupos "alquilo inferior" y "alcoxi inferior" se emplean para indicar radicales alquilos y alcoxilos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.
- 10.
- Como ejemplos de radicales acilos representados por Z, pueden mencionarse los radicales de ácidos carboxílicos alifáticos alfa:beta-insaturados, tales como el ácido acrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido propiónico, ácido maleico y ácido monocloromaleico y dicloromaleico; mas particularmente, Z puede representar el radical de un ácido que contenga un átomo halógeno inestable o un grupo que se divida fácilmente para formar un anión, por ejemplo el radical de un ácido alifático halogenado tal como ácido cloroacético, ácidos beta-cloropropiónico y beta-bromopropiónico y ácido alfa:beta-dicloropropiónico, o mas especialmente un radical heterocíclico que contenga de 2 a 3 átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico y por lo menos un sustitutivo inestable en un átomo de carbono del anillo. Por sustitutivo inestable se entiende un átomo o grupo que está unido a un átomo de carbono ^{en posición} orto respecto a un átomo de nitrógeno del anillo heterocíclico, cuyo átomo o grupo es fácilmente sustituido por
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



un grupo hidroxilo bajo condiciones alcalinas acuosas.

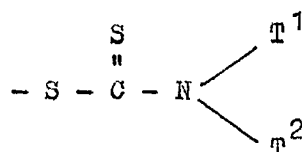
Como ejemplos de tales radicales heterocíclicos, pueden mencionarse, por ejemplo el 2:3-dicloro-quinoxalino-5-sulfonilo ó -6-sulfonilo; 2:3-dicloro-quinoxalino-5- ó -6-carbonilo; 2:4-dicloro-quinazolino-6- ó -7-

5. sulfonilo; 2:4:6-tricloro-quinazolino-7- ó -8-sulfonilo; 2:4:7- ó 2:4:8-tricloroquinazolino-6-sulfonilo; 2:4-dicloroquinazolino-6-carbonilo; 1:4-dicloroftalacino-6-carbonilo y más particularmente 1:3:5-triazin-2-ilo y pirimid-2- ó -4-ilo que contengan en una por lo menos de las restantes posiciones 2, 4 ó 6 un átomo de bromo o preferiblemente de cloro, un grupo ácido sulfónico, un grupo tiociano, un grupo ariloxilo o ariltio que contenga un sustitutivo electronegativo, tal como sulfofenoxilo, sulfofeniltio, nitrosulfofenoxilo, disulfofenoxilo y sulfonaf toxilo o un grupo de fórmula:
- 10.
- 15.

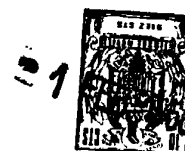


en la que Y' representa el grupo de átomos necesarios para formar un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, que puede incluir sustitutivos o formar parte de un sistema anular fundido; o un grupo amónico, piridínico o hidrazínico cuaternario; ó un grupo de fórmula:

20.



322509 - 7 -



- contener también sustitutivos tales como átomos de cloro o grupos hidroxilos, alcoxilos o sulfatos; y grupos fenilaminos y naftilaminos, que contengan preferiblemente sustitutivos de ácido carboxílico o ácido sulfónico; en el caso de grupos hidroxilos y mercaptos eterificados, esta clase incluye, por ejemplo, grupos alcoxilos y alquiltios, preferiblemente los de peso molecular bajo, es decir que tengan hasta 4 átomos de carbono aproximadamente y grupos fenoxilos, feniltios, naftoxilos o naftiltios; como ejemplos particulares de todos estos sustitutivos, pueden mencionarse, por ejemplo, los grupos metilamino, etilamino, dimetilamino, beta-hidroxi-etilamino, di-(beta-hidroxi-etil)amino, beta-cloroetilamino, ciclohexilamino, anilino, sulfofenilamino, disulfofenilamino, N-metilsulfofenilamino, N-beta-hidroxi-etilsulfofenilamino, carboxifenilamino y sulfocarboxifenilamino, metoxilo, etoxilo y butoxilo, metilfenoxilo, clorofenoxilo y feniltio. Los átomos de cloro o los grupos ciano, nitrocarboxilo o carbalcoxilo en la posición 5 de un radical pirimidilo, entran también en la categoría de sustitutivos no inestables.

- El término "enlazador polidentado donador de nitrógeno" indica compuestos orgánicos que contienen por lo menos 2 grupos aminos primarios, secundarios o terciarios mediante los cuales los compuestos son capaces de formar complejos quelatos que contengan anillos heterocíclicos de 5 ó 6 miembros. Como ejemplos de clases de enlazadores polidentados donadores de nitrógeno que pueden encontrarse presentes en los colorantes de la invención, pueden mencionarse los compuestos orgánicos que contengan por lo menos 2 grupos aminos primarios, secundarios o terciarios,



FEB 1 1935

- o compuestos orgánicos que contengan la estructura biguanida $(\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{NH}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2)$. Los grupos aminos primarios, secundarios o terciarios pueden ligarse a cadenas alifáticas o a anillos aromáticos, en particular anillos bencénicos, o en el caso de grupos aminos secundarios y terciarios, pueden además formar parte de un sistema de anillos heterocíclicos.
5. Como ejemplos específicos, de tales compuestos orgánicos que contienen por lo menos 2 grupos aminos primarios, secundarios o terciarios y que pueden emplearse como enlazadores polidentados donadores de nitrógeno, pueden mencionarse los diaminoalquilenos y sus derivados N-alquílicos, N-(aminoalquílicos) y G-(aminoalquílicos), en particular diaminoalquilenos en los que el radical alquileno contenga 2 ó 3 átomos de carbono, y sus derivados alquílicos N-inferiores, N-(alquil-aminos inferiores) y G-(aminoalquílicos) (en los que el alquilo inferior representa un radical alquilo que contenga de 1 a 4 átomos de carbono), tales como etilenodiamina, 1:2- ó 1:3-diaminopropano; 1:2- ó 1:3-diamino-n-butano; beta-(N-metilamino)etilamina; beta-(N-etilamino)etilamina; beta-(N:N-dimetilamino)etilamina; N:N'-dimetiletilenodiamina; N:N'-trimetiletilenodiamina; N:N:N':N'-trimetiletilenodiamina; 1:2:3-triaminopropano; dietilenotriamina, (es decir N-(beta-aminoetil)etilenodiamina); N-(gamma-aminopropil)-1:3-diaminopropano; N-(beta-aminoetil)-1:3-diaminopropano; N-(beta-metilaminoetil)etilenodiamina; beta:beta'-di(dimetilamino)diethylamina; N-(beta-(N-beta'-aminoetilamino)etil)etilenodiamina y N-(beta-(4'-aminofenilamino)etil)etilenodiamina; diaminas de la serie bencénica, tales como o-diaminobenceno; y compuestos
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322509

- 9 -



heterocíclicos, tales como 2:2'-dipiridilo, terpiridilo, o-fenantrolina y 8-aminoquinolina.

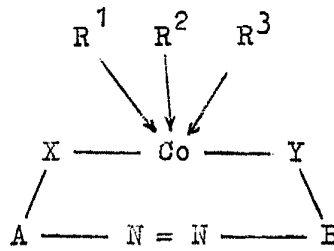
5. Como ejemplos de compuestos orgánicos que contienen la estructura biguanida y que pueden emplearse como enlazadores polidentados donadores de nitrógeno, pueden mencionarse la biguanida, las 1-N-(alquil-inferior)biguanidas, tales como 1-N-metilbiguanida y 1-N-(monocíclico-aril)biguanidas, tales como la 1-N-fenilbiguanida, la 1-N(3'-6 4'-sulfofenil)biguanida, la 1-N-(3'-amino-4'-sulfofenil)biguanida y la 1-N-(4'-amino-3'-sulfofenil)biguanida.

10. El preferido enlazador polidentado donador de nitrógeno es la dietilenotriamina.

15. El enlazador monodentado representado por R^1 , R^2 ó R^3 puede ser otra molécula del enlazador bidentado que funcione como enlazador monodentado, o bien un compuesto que tenga un centro a través del cual el compuesto sea capaz de formar complejos con metales, y como ejemplos de tales compuestos pueden mencionarse el agua, amoniaco o una monoamina primaria o secundaria, tal como metilamina, dietilamina, dimetilamina, bencilamina y anilina.

20. De acuerdo con otro aspecto de la invención, se establece un procedimiento de fabricación de los colorantes azo de la invención que contienen metales, que comprende el tratamiento con un reactivo acilador que contenga un grupo reactivo capaz de formar un enlace químico covalente con grupos hidroxilos o aminos presentes en materiales textiles, de un compuesto azo conteniendo metal, de fórmula:

30.



Fórmula I

en la que A, B, X, Y, R¹, R² y R³ tienen los significados antes señalados, conteniendo el citado compuesto azo por lo menos un grupo NH₂ ó -NH alquilo inferior, que esté ligado a A ó B o forme parte de R¹, R² y R³.

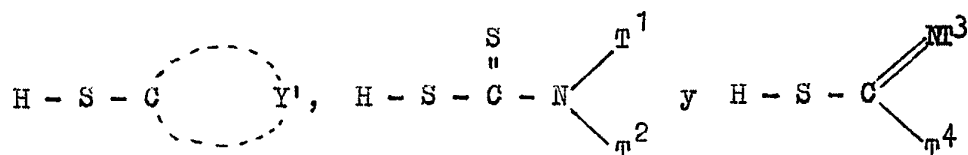
5. El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo convenientemente agitando el compuesto azo que contiene metal y el agente acilador conjuntamente en agua o en una mezcla de agua y un líquido orgánico mezclable con aquella, tal como acetona, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C, mientras se mantiene el pH de la mezcla entre 6 y 8, mediante la adición de un agente aglutinante ácido, tal como carbonato sódico. El resultante colorante puede aislarse luego por medios convencionales.
10. En la realización del procedimiento de la invención, es necesario usar por lo menos una proporción molecular del agente acilador por cada grupo -NH₂ ó -NH alquilo inferior acilable, presente en el compuesto azo que contiene metal.
15. Como ejemplos de agentes aciladores que pueden emplearse en el procedimiento de la invención, pueden mencionarse los anhídridos ácidos o haluros ácidos de ácidos
- 20.



- alifáticos alfa:beta-insaturados, tales como el anhídrido cloromaleico, cloruro de propiolilo y cloruro de acrililo, cloruros ácidos de ácidos alifáticos halogenados, tales como cloruro de cloroacetilo, cloruro de sulfocloroacetilo, cloruro de beta-bromo y beta-cloro-propionilo y cloruro de alfa:beta-dicloropropionilo y preferiblemente compuestos heterocíclicos que contengan por lo menos dos átomos de nitrógeno en los anillos heterocíclicos y que contengan 2 ó más átomos de halógeno, especialmente cloro, en las posiciones orto respecto a los átomos de nitrógeno, tales como los cloruros del ácido 2,3-dicloroquinoxalina-5- y 6-carboxílico, los cloruros de 2,3-dicloroquinoxalina-5- y 6-sulfonilo, los cloruros de 2,4-dicloroquinazolina-6- y 7-sulfonilo, los cloruros de 2,4,6-tricloroquinazolina-7- y 8-sulfonilo, los cloruros de 2,4,7- y 2,4,8-tricloroquinazolina-6-sulfonilo, el cloruro del ácido 2,4-dicloroquinazolina-6-carboxílico, el cloruro del ácido 1,4-dicloroftalazina-6-carboxílico, 2,4,6-tri-bromo- y tri-cloro-pirimidinas, 2,4,5,6-tetracloropirimidina, 5-metil-2,4,6-tricloropirimidina, 5-nitro-2,4,6-tricloropirimidina, 2,4-dicloro-5-nitro-6-metilpirimidina, 2,4-dicloro-5-nitropirimidina, 2,4,6-tricloro-5-ciano pirimidina, 5-carboetoxi-2,4-dicloropirimidina, 5-carboxi-2,4-dicloropirimidina, bromuro cianúrico y preferiblemente cloruro cianúrico y los productos de condensación primarios de bromuro cianúrico o cloruro cianúrico con amoníaco, un sulfito o tiocianato metálico alcalino o un mercaptano orgánico, compuesto hidroxilo o una amina orgánica primaria o secundaria, por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, fenol, o-, m- y p-clorofenoles, o-, m- y



- p-crosoles, o-, m- y p-sulfofenoles, tiofenol, ácido tioglicólico, ácido dimetilditio-carbámico, mercaptobenzotiazol, tioacetamida, metil-, dimetil-, etil-, dietil-, n-propil-, isopropil-, butil-, exil- ó cicloexilamina,
5. toluidina, piperidina, morfolina, metoxietilamina, etanolamina, ácido aminoacético, ácidos anilino-2:5-, 2:4- y 3:5-disulfónicos, ácidos ortanflico, ácido metanflico y ácidos sulfanflicos, ácidos 2-, 3- y 4-aminobenzoicos, ácidos 4- y 5-sulfo-2- aminobenzoicos, ácido 5-amino-2-
10. hidroxibenzoico, ácido 2-aminoetanosulfónico, ácidos aminonaftaleno mono- y di-sulfónicos y ácido N-metilaminoetanol-sulfónico; igualmente, los productos de condensación secundarios de cloruro cianúrico con aminas terciarias, sulfitos metálicos alcalinos, tiocianatos metálicos alcalinos, fenoles y tiofenoles que contengan un sustitutivo
15. electronegativo, y compuestos de fórmulas:



en las que Y¹, T¹, T², T³ y T⁴ tienen los significados anteriormente señalados.

20. Los compuestos azo de fórmula I que contienen metal, usados en el procedimiento de la invención, pueden obtenerse reaccionando un compuesto azo metalizable de las fórmulas:



Fórmulas II

- en las que B e Y tienen los significados indicados, A' representa un radical fenileno o naftileno sustituido o sin sustituir, que incluye el grupo -OH ó -COOH representado por -X'H en posición orto respecto al grupo azo,
5. -X'H puede representar también un grupo alcoxilo que se convierte en un grupo hidroxilo durante la formación del complejo de cobalto y A'' representa el residuo de un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno, provisto de un átomo de nitrógeno, que forma parte del anillo hetero
10. cíclico, situado en la posición alfa o beta respecto al átomo de carbono al que se une el grupo azo, con un complejo cobaltoso o cobáltico de un enlazador polidentado donador de nitrógeno, siempre que el citado compuesto azo contenga por lo menos un grupo -NH₂ ó -NH alquilo inferior
15. distinto al grupo representado por YH, o el compuesto azo contenga por lo menos un grupo nitro o acilamino que pueda convertirse subsiguientemente en un grupo amino por reducción o hidrólisis, respectivamente, y/o el enlazador polidentado donador de nitrógeno contenga por lo menos un
20. grupo -NH₂ ó -NH alquilo inferior que, después de la formación del compuesto azo que contiene metal, sea capaz de acilación por el citado agente acilador.



El citado complejo cobaltoso o cobáltico de un enlazador polidentado donador de nitrógeno puede obtenerse a su vez reaccionando una sal cobaltosa, tal como cloruro, sulfato o acetato cobaltoso, con un enlazador polidentado donador de nitrógeno.

- 5.
- Los compuestos azo metalizables de las fórmulas II pueden obtenerse a su vez acoplando una amina primaria diazotizada de la serie bencénica o naftalénica que contenga un grupo hidroxilo, alcoxilo o ácido carboxílico en posición orto respecto al grupo amino, o una amina primaria diazotizada de la serie heterocíclica que contenga nitrógeno, y que contenga el grupo amino primario en un átomo de carbono que esté situado en posición alfa o beta respecto al átomo de nitrógeno heterocíclico, con un componente acoplador que se acople en posición orto o próxima respecto a un grupo hidroxilo, amino, alquilamino inferior o fenilamino metalizable o un grupo ceto que se enolice en un grupo hidroxilo. También pueden emplearse como aminas primarias las aminas de la serie bencénica o naftalénica que contengan dos grupos aminos diazotizables, cada uno de los cuales esté en posición orto respecto a un grupo metalizable. Las citadas diaminas primarias pueden ser diaminas tetrazotizables de la serie bencénica o naftalénica que contengan un grupo hidroxilo, alcoxilo o ácido carboxílico en posición orto respecto a cada uno de los grupos aminos, pero preferiblemente serán diaminas de la serie difenólica que contengan un grupo hidroxilo, alcoxilo o ácido carboxílico en posición orto respecto a cada uno de los grupos aminos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Como ejemplos específicos de las citadas aminas o

322509 - 15 -



- diaminas primarias, pueden mencionarse el 2-aminofenol, 4- ó 5-nitro-aminofenol, 4- ó 5-cloro-2-aminofenol, 4-cloro-5-nitro-2-aminofenol, ácido 4-cloro-2-aminofenol-6-sulfónico, ácido 6-cloro-2-aminofenol-4-sulfónico, ácido 4-nitro-2-aminofenol-6-sulfónico, ácido 6-nitro-2-aminofenol-4-sulfónico, ácido 2-aminofenol-4:6-disulfónico, 4:6-dinitro-2-aminofenol, 2-aminofenol-4-sulfon-N-beta-hidroxi-etilamida, 2-aminofenol-4-beta-hidroxi-etilsulfona, ácido 6-acetilamino-2-aminofenol-4-sulfónico, ácido 4-acetilamino-2-aminofenol-6-sulfónico, 4-metil-2-aminofenol, 4-metoxi-2-aminofenol, 2-aminofenol-4-sulfonamida, 2-aminofenol-4-sulfon-N-metilamina, 2-aminofenol-5-sulfonamida, 4-cloro-2-aminofenol-5- ó 6-sulfonamida, 2-aminofenol-4-sulfon-N:N-dimetilamida, 2-aminofenol-4-metilsulfona, 2-aminofenol-4-etilsulfona, ácido antranílico, ácido 2-amino-3-naftoico, ácido 4- ó 5-cloro-antranílico, ácido 4- ó 5-nitroantranílico, ácido 4- ó 5-acetilamino-antranílico, ácido 4- ó 5-sulfoantranílico, ácido antranílico 4-sulfonamida, ácido antranílico 4- ó 5-beta-hidroxi-etilsulfona, ácido antranílico 4- ó 5-etilsulfona, ácido 4- ó 5-benzoilaminoantranílico, 2-anisidina, 4- ó 5-cloro-2-anisidina, 4- ó 5-nitro-2-anisidina, ácido 2-anisidina 4- ó 5-sulfónico, 2-metoxi-5-metilaminilina, ácido 2-anisidina 4- ó 5-sulfónico, 2:5-dimetoxianilina, 2-anisidina-4- ó 5-beta-hidroxi-etilsulfona, ácido 2-amino-1-naftol-4:8-disulfónico, ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico, 1-amino-2-naftol-4-sulfonamida, ácido 2-aminofenol-4- ó 5-sulfónico, ácido 6-nitro-1-amino-2-naftol-4-sulfónico, ácido 6-acetilamino-1-amino-2-naftol-4-sulfónico, 4-(2':5'-disulfofenilazo)-2-metoxi-5-metilaminilina, 4-(2':5'-di-



5. sulfofenilazo)-2:5'-dimetoxianilina, ácido 4-(2':5'-disulfofenilazo)-2-metoxi-1-naftilamina-6-sulfónico, 4-(1':5'-disulfonaft-2'-ilazo)-2:5'-dimetoxianilina, 4-(2'-, 3'- ó 4'-sulfofenilazo)-2-metoxianilina, dianisidina, ácido bencídino-3:3'-dicarboxílico, 4-(2'-, 3'- ó 4'-sulfofenilazo)-2-metoxi-5-metil-anilina, 4-(2'-, 3'-, ó 4'-sulfofenilazo)-2:5'-dimetoxianilina, 4-(2':5'- ó 3':5'-disulfofenilazo)-2-metoxianilina, 4-(3':5'-disulfofenilazo)-2-metoxi-5-metil-anilina, 4-(3':5'-disulfofenilazo)-2:5'-dimetoxianilina,
10. 4-(2'-carboxi-4'- ó 5'-sulfofenilazo)-2-metoxianilina, 4-(2'-carboxi-4'- ó 5'-sulfofenilazo)-2:5'-dimetoxianilina, 4-(2'-carboxi-4'- ó 5'-sulfofenilazo)-2-metoxi-5-metil-anilina, 4-(6':8'-disulfonaft-2'-ilazo)-2-metoxianilina, 4-(6':8'-disulfonaft-2'-ilazo)-2-metoxianilina, 4-(6':8'-disulfonaft-2'-ilazo)-2-metoxi-5-metoxianilina y 4-(6':8'-disulfonaft-2'-ilazo)-2:5'-dimetoxianilina.
- 15.

- Como ejemplos de aminas primarias de la serie heterocíclica que contiene nitrógeno, pueden mencionarse la 8-aminoquinolina, ácido 8-aminoquinolino-5-sulfónico, 2-aminotiazol, 2-aminobenzotiazol, 5-nitro-2-aminotiazol y ácido 2-aminobenzotiazol-5- ó 6-sulfónico.
- 20.

- Como ejemplos específicos de los citados componentes de acoplamiento, pueden mencionarse fenoles tales como el p-cresol, 3:4-dimetilfenol, 2:4-dimetilfenol, 2- ó 3-acetilamino-4-metilfenol, 4-t-butilfenol, 2-hidroxi-5:6:7:8-tetrahidronaftaleno, 2-hidroxi-3-ácido sulfónico-5:6:7:8-tetrahidronaftaleno, 2-carboetoxiamino-4-metilfenol, resorcinol, m-aminofenol, 2:4-dihidroxiacetofenona, 2:4-dihidroxiazobenceno, ácido 2:4-dihidroxiazobenceno-2'- ó 4'-sulfónico, ácido 2:4-dihidroxiazobenceno-2':5'-disulfónico,
- 25.
- 30.



- tol-4-sulfónico, ácido 1-amino-5-naftol-7-sulfónico, ácido 1-acetil-amino-8-naftol-3:6- ó 4:6-disulfónico, ácido 1-benzoilamino-8-naftol-3:6- ó 4:6-disulfónico, ácido 1-fenilamino-8-naftol-3:6- ó 4:6-disulfónico, áci
5. do 1-naftol-4-sulfónico, ácido 1-naftol-4:6-disulfónico, ácido 2-naftol-6:8-disulfónico, ácido 1-naftol-5-sulfónico, ácido 2-naftol-3:6-disulfónico, ácido 2-naftol-3:6:8-trisulfónico, ácido 1-amino-8-naftol-4-sulfónico, ácido 2-amino-8-naftol-3:6-disulfónico, 6-acetil-2-naftol, 4-acetil-2-naftol, 4-acetil-1-naftol, 1-naftol-3-, -4- ó 5-sulfonamida, 2-naftol-3-, -4-, -5-, -6-, -7- ó -8-sulfonamida, 5:8-dicloro-1-naftol, ácido 2-metilamino-5-naftol-7-sulfónico, ácido 2-metilamino-8-naftol-6-sulfónico, ácido 1-butilamino-8-naftol-3:6-disulfónico,
10. ácido 1-naftol-3:6:8-trisulfónico, ácido ó-beta-hidroxi etilsulfonil-2-naftol-3-sulfónico, ácido 1-naftol-3:6- ó 3:8-disulfónico, ácido 2-(4'-nitrofenilazo)-1-amino-8-naftol-3:6-disulfónico, ácido 2-(2'- ó 4'-sulfofenilazo)-1-amino-8-naftol-3:6-disulfónico, ácido 2-(2':5'-disulfo
15. fenilazo)-1-amino-8-naftol-3:6-disulfónico y ácido 2-naftol-7- ó -8-sulfónico; componentes de acoplamiento heterocíclicos, tales como el ácido barbitúrico y la 2:4-dihidroxiquinolina; 5-pirazolonas tales como las 1:3-dimetil-5-pirazolonas, pero mas particularmente las 1-aril-5-pirazolonas, tales como la 1-fenil-3-metil-5-
20. pirazolona, 1-(2'-, 3'- ó 4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-, 3'- ó 4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'- ó 4'-(beta-hidroxi-etilsulfonil)fenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-3-carboxi-5-pirazolona, 1-(3'- ó 4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-metoxifenil)-
25. 30.

322509 - 19 -



- 3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-, 3'- ó 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'- ó 4'-aminofenil)-3-carboxi-5-pirazolona, 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)-3-(carboxi ó metil)-5-pirazolona, 1-(4'-amino-3'-sulfofenil)-3-(carboxi ó metil)-5-pirazolona, 1-(2'-, 3'- ó 4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2':5' ó 3':4'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-, 3' ó 4'-sulfamilfenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-, 3'- ó 4'-metilsulfonilfenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-5-pirazolona, -3-carboxi cresidina,
5. 1-fenil-5-pirazolona-3-carboxi-2'-toluidina, 1-fenil-5-pirazolona-3-carboxianilida, 1:3-difenil-5-pirazolona, 1-(2'-, 3'- ó 4'-N-metilsulfamilfenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(6'-cloro-3'-metil-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2':5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona,
10. 1-(2'-metil-5'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-cloro-2'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(6'-cloro-4'-sulfo-2'-metilfenil)-3-carboetoxi-5-pirazolona, 1-(2':5'-disulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-sulfofenil)-3-carboxi-5-pirazolona, 1-(2'-, 3'- ó 4'-carboxifenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(6'-cloro-4'-sulfo-2'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona y 3-carboxi-5-pirazolona;
15. acilacetarilemidas, en particular acetoacetanilidas y benzoilacetanilidas, tales como acetoacetanilida, acetoaceto-4-(beta-hidroxi-etilsulfonil)anilida, acetoacet-o-anisidida, acetoacet-o-toluidida, acetoacet-o-cloroanilida, ácido acetoacetanilida-3- ó -4-sulfónico, acetoacet-3- ó 4-aminoanilida, acetoaceto-m-xilidida, ácido acetoacetanilida-2-, -3- ó -4-carboxílico, ácido benzoilacetanilida-3- ó -4-sulfónico, benzoilacetanilida, benzoil-
20. acet-3- ó -4-aminoanilida y acetoacetanilida-4-sulfonami
- 25.
- 30.



da; y naftilaminas tales como 2-naftilamina, 2-metilaminonaftaleno, 2-aminonaftaleno-6-sulfonamida, ácido 2-amino-8-naftol-6-sulfónico, ácido 2-metilamino-8-naftol-6-sulfónico y ácido 2-fenilamino-8-naftol-6-sulfónico.

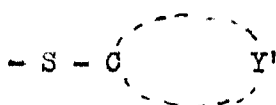
5. En el caso de los colorantes azo que contienen metal, de la invención, que contienen como grupo acilo reactivo un grupo dihalógeno-1:3:5-triazin-2-ilo, es preferible que los colorantes sean aislados y subsiguientemente secados en presencia de un agente neutralizador que proporcione un pH comprendido entre 6,0 y 7,0. Como ejemplos de tales agentes neutralizadores, pueden mencionarse mezclas de fosfato hidrógeno disódico y fosfato dihidrógeno sódico y mezclas de metanilato dietil-sódico y sulfato hidrógeno sódico.
- 10.
15. Los colorantes azo que contienen metal de la invención, y que contienen como grupo acilo reactivo un anillo heterocíclico (en particular un anillo 1:3:5-triazina), que incluya un átomo único e inestable de cloro o bromo o uno o dos grupos inestables, pueden obtenerse también reaccionando el correspondiente colorante azo que contiene metal, y que contiene 2 átomos de cloro o bromo ligados al anillo heterocíclico (en particular un anillo 1:3:5-triazina), con el compuesto apropiado a fin de sustituir a uno o ambos átomos inestables de cloro o bromo por el grupo o grupos requeridos. Así, uno de dichos átomos de cloro o bromo puede ser sustituido por un grupo amino o amino sustituido mediante reacción con amoníaco o una amina primaria o secundaria; puede introducirse un grupo alcoxilo o ariloxilo (incluyendo grupos ariloxilos sustituidos) mediante reacción con un alcohol o el fenol
- 20.
- 25.
- 30.

322509 - 21 -



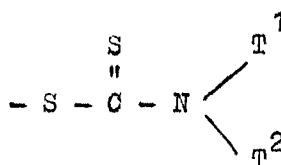
apropiado; puede introducirse un grupo o grupos ácidos sulfónicos mediante reacción con un sulfito metálico alcalino; puede introducirse un grupo o grupos tiocianos mediante reacción con tiocianato potásico; puede introducirse un grupo o grupos de la fórmula citada:

5.



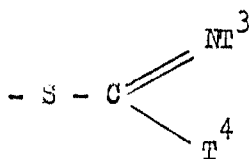
mediante reacción con la sal sódica del adecuado compuesto mercapto-heterocíclico, tal como 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoselenazol, 2-mercaptobenzoxazol, 2-mercaptopiridina y 2-mercapto-6-(metoxi-, acetilamino-, nitro- ó sulfo-benzotiazol; puede introducirse un grupo o grupos de la citada fórmula :

10.



mediante reacción con la sal sódica del ditiocarbamato adecuado, tal como di(metil, etil ó fenil)ditiocarbamato sódico; y puede introducirse un grupo de la citada fórmula:

15.





mediante reacción con una tioamida, tal como tioacetamida y tioacetanilida.

5. Los colorantes azo que contienen metal de la invención y que contienen además como grupo acilo reactivo un anillo 1:3:5-triazina que incluya un solo grupo amónico cuaternario, pueden obtenerse mediante reacción del correspondiente colorante que contenga un anillo monohalógeno-1:3:5-triazina con una amina terciaria tal como piridina, trimetilamina, 1:4-diazobicyclo-(2:2:2)-octano ó N:N-dimetilhidrazina.

10. Los colorantes azo que contienen metal de la invención son valiosos para colorar materiales textiles tales como materiales poliamidas naturales y sintéticos (por ejemplo, lana, seda y materiales textiles poliexametileno adipamidas) y también cuero, pero mas especialmente para colorar materiales textiles celulósicos, por ejemplo algodón, lino y materiales textiles de rayón de viscosa. Los citados colorantes pueden aplicarse a materiales textiles mediante los procedimientos que se emplean convenientemente para aplicar colorantes reactivos a materiales textiles, mediante lo cual los materiales textiles se coloran en una amplia gama de tonalidades que poseen una excelente firmeza a los tratamientos en húmedo y ante la luz. Se ha observado también que la inalterabilidad ante la luz no resulta notablemente afectada por tratamientos de resistencia a las arrugas, lo cual es de particular importancia puesto que es bien sabido que la firmeza o resistencia a la luz de los teñidos resulta adversamente afectada por los tratamientos de resistencia a las arrugas.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

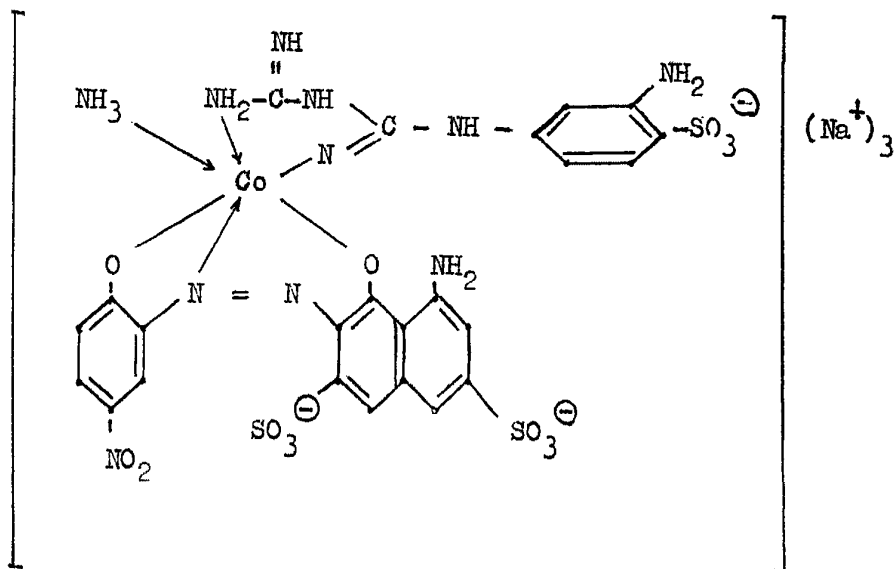


La invención se ilustra, sin limitarse, mediante los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes son en peso.

EJEMPLO 1

5.

Se añade durante 30 minutos una solución de 89,1 partes del complejo 1:1-cobalto de fórmula:



10.

(que se obtiene como se describe mas adelante) en 1.200 partes de agua a una suspensión agitada de 40,6 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 400 partes de agua y 200 partes de acetona, manteniéndose la mezcla entre 0 y 5°C mediante enfriamiento externo y manteniéndose el pH de la mezcla entre 6,5 y 7,0 mediante la adición gradual de carbonato sódico. Luego se agita la mezcla durante otros 30 minutos a la misma temperatura y igual pH.

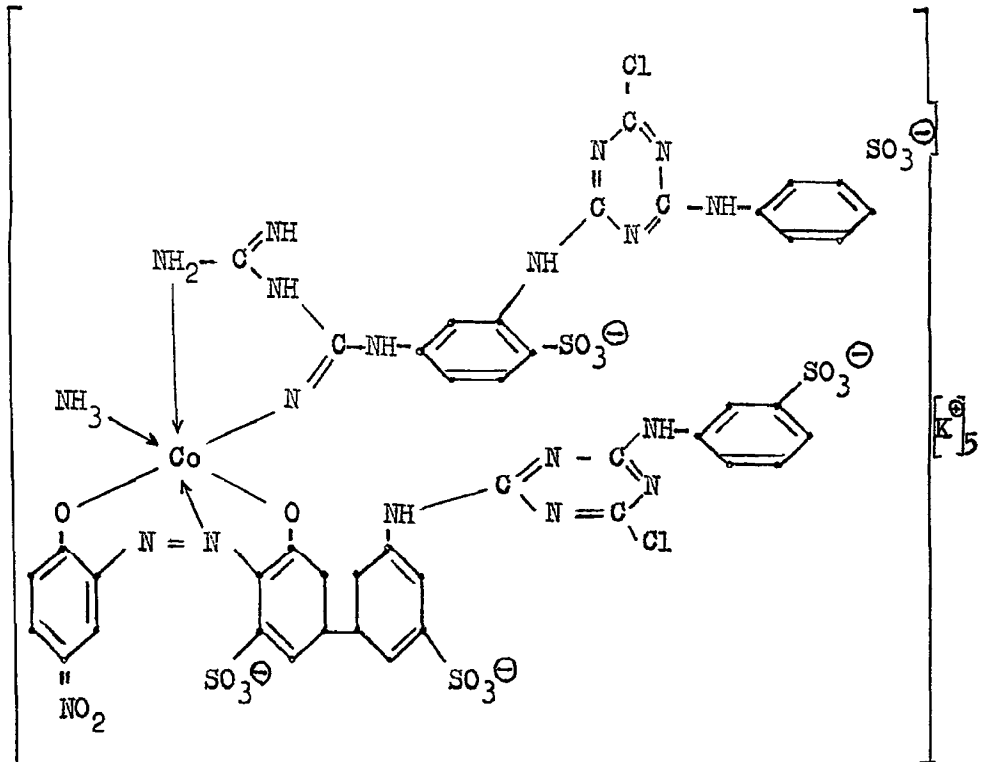
15.

Seguidamente se añade una solución de 57,5 partes de me-



tanilato sódico en 300 partes de agua y la resultante mezcla se agita durante 30 minutos a 40^o C, mientras se mantiene el pH en 7,0 por la adición de carbonato sódico. Luego se enfría la mezcla a 20^o C, se añaden 475 partes de cloruro potásico y el colorante precipitado se filtra, lava con una solución acuosa al 25 % de cloruro potásico y se seca.

El colorante así obtenido consiste esencialmente en el compuesto de fórmula:



10. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos conjuntamente con un tratamiento con un agente aglutinante ácido, el colorante produce unas tonalidades grises rojizas que poseen una excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo.

322509 - 25 -

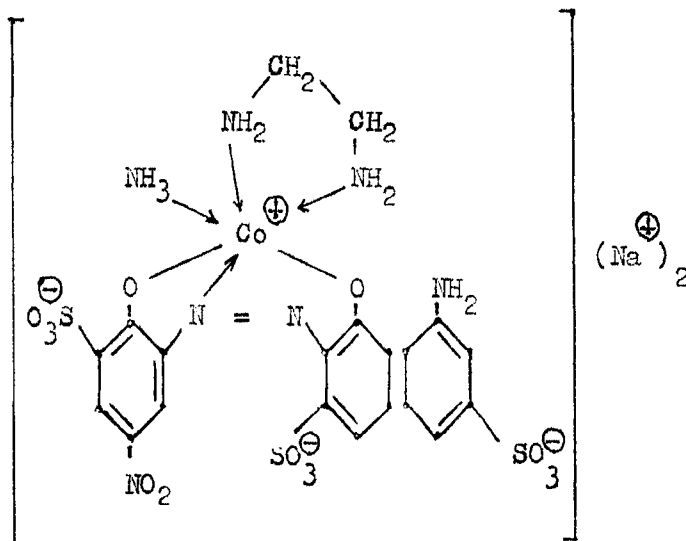


El complejo de 1:1-cobalto empleado en el anterior ejemplo se obtuvo como sigue:

5. Se burbujear una corriente de aire a través de una mezcla de 62,9 partes de la sal potásica del complejo 1:1-cobalto del ácido 1-amino-7-(2'-hidroxi-5'-nitrofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfónico que contiene amoníaco coordinado (obtenido por reacción de ácido 1-amino-7-(2'-hidroxi-5'-nitrofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfónico con una solución amoniacal de una proporción
10. molecular de sulfato cobaltoso), 136 partes de 1-(3'-amino-4'-sulfofenil)biguanida, 20 partes de hidróxido sódico, 5 partes de carbono activo y 2.000 partes de agua, que se agita durante 15 minutos a 70°. Luego se filtra la mezcla, se ajusta el pH del filtrado en 7,0
15. y se filtra de nuevo. Se añaden 400 partes de cloruro potásico al resultante filtrado y el precipitado complejo de 1:1-cobalto es filtrado, lavado con una solución acuosa al 25% de cloruro potásico y secado.

EJEMPLO 2

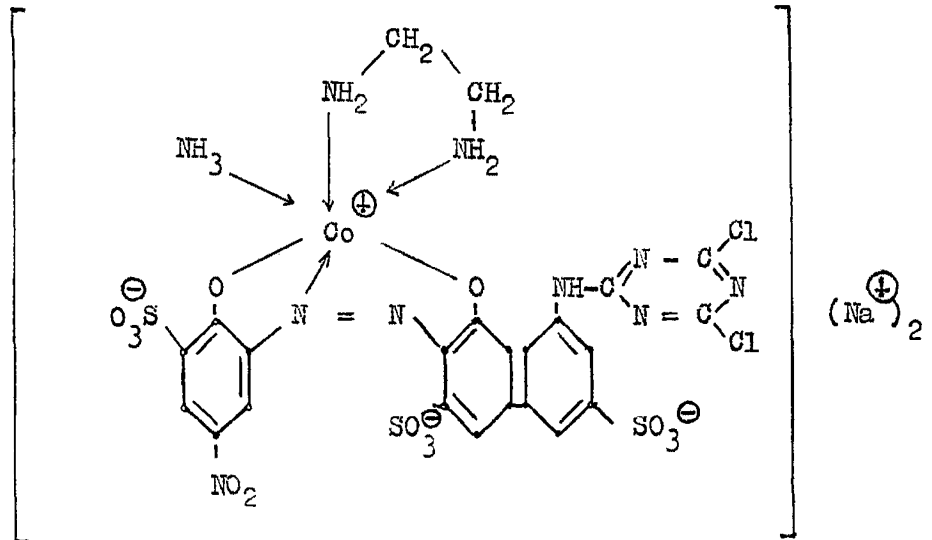
20. Se añade durante 30 minutos una solución de 74,1 partes del complejo de 1:1-cobalto de fórmula





- (que se obtiene como se describe mas adelante) en 500 partes de agua, a una suspensión agitada de 24,1 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 400 partes de agua y 100 partes de acetona, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 0 y 5°C por enfriamiento externo y manteniéndose el pH de la mezcla entre 6,5 y 7,0 mediante la adición de carbonato sódico. Luego se agita la mezcla durante otros 30 minutos a la misma temperatura e igual pH y el colorante precipitado se filtra, se lava con una solución acuosa al 5% de cloruro potásico, se mezcla con 10 partes de un neutralizador de fosfato con un pH de 6,5, y se seca.

El producto consiste esencialmente en el compuesto de fórmula:



15. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos junto con un tratamiento con un agente aglutinante ácido, el colorante produce unas tonalidades gris rojizas que poseen una excelente resistencia a la luz y a

322509

- 27 -



los tratamientos en húmedo.

El complejo de 1:1-cobalto empleado en el anterior ejemplo se obtuvo como sigue:

5. Se agita durante 18 horas a 80°C, una mezcla de 78,2 partes de la sal dipotásica del complejo 1:1-cobalto del ácido 1-amino-7-(2'-hidroxi-5'-nitro-3'-sulfofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfónico que contiene amoníaco coordinado (obtenido por reacción de ácido 1-amino-7-(2'-hidroxi-5'-nitro-3'-sulfofenilazo) -8-naftol-3:6-disulfónico con una sal amoniacal de una proporción molecular de sulfato cobaltoso), 66 partes de diamina etilénica y 250 partes de agua. Cuando se completa el desprendimiento de amoníaco, se añaden 75 partes de cloruro potásico, se enfría la mezcla a 20°C y el precipitado complejo de 1:1-cobalto se filtra y seca.
- 10.
- 15.

- La siguiente tabla indica otros ejemplos de los colorantes azo que contienen metal de la invención, que se obtienen por métodos similares al descrito en el ejemplo 2, reaccionando cloruro cianúrico con los complejos de 1:1-cobalto obtenidos por tratamiento de los compuestos azo metalizables enumerados en la segunda columna de la tabla, con los complejos cobaltosos obtenidos a partir de sulfato cobaltoso y los enlazadores polidentados donadores de nitrógeno enumerados en la tercera columna de la tabla. La cuarta columna de esta tabla indica las tonalidades obtenidas cuando se aplican los colorantes a materiales textiles celulósicos junto con un tratamiento con un agente aglutinante ácido.
- 20.
- 25.



Ejemplo	Compuesto azo metalizable	Enlazador polidentado donador de nitrógeno	Tonalidad
3	Acido 1-amino-7-(2'-hidroxi-3'-sulfo-5'-nitrofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfónico.	Dipiridilo.	Gris rojizo.
4	id.	Dietilenotriamina	id.
5	id.	1-(4'-sulfofenil)biguanida.	Gris rojizo.
6	Acido 1-(2'-hidroxi-3'-nitro-5'-sulfofenilazo)-2-naftol-3:6-disulfónico.	Trietilenotetramina.	Azul rojizo.
7	Acido 1-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)-2-naftol-3:6-disulfónico.	N-(p-aminobencil)-N,N-di-(beta-aminoetil)amina.	Rojo azulado
8	Acido 1-amino-7-(2'-hidroxi-5'-nitro-3'-sulfofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfónico.	id.	Azul rojizo
9	Acido 1-(2'-hidroxi-4'-sulfofenilazo)-2-naftol-7-sulfónico.	Trietileno-tetramina	Rojo azulado
10	1-(4'-sulfofenil)-3-metil-4-(1''-hidroxi-4'':8''-disulfonaft-2''-ilazo)-5-pirazolona.	id.	id.
11	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(1''-hidroxi-4'':8''-disulfonaft-2''-ilazo)-5-pirazolona.	id.	id.
12	Acido 1-amino-7-(2'-hidroxi-5'-cloro-3'-sulfofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfónico.	Dietilenotriamina.	Azul

322509

- 29 -



Ejemplo	Compuesto azo metalizable	Enlazador polidentado donador de nitrógeno	Tonalidad
13	Acido 1-(2'-carboxi-4'-aminofenilazo)-2-naftol-3:6-disulfónico.	id.	Violeta
14	Acido 2-(2'-carboxi-4'-aminofenilazo)-1-naftol-3:6-disulfónico.	id.	Azul verdoso
15	Acido 2-(2'-hidroxi-3'-amino-5'-sulfofenilazo)-1-naftilamino-4:8-disulfónico.	id.	id.
16	Acido 2-(4'-amino-3'-sulfofenilamino)-7-(2"-carboxifenilazo)-8-naftol-6-sulfónico.	id.	Verde
17	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(1'-hidroxi-4":8"-disulfonaft-2"-ilazo)-5-pirazolona.	p-amino-N:N-di(beta-aminoetil)anilina.	Rojo.

La siguiente tabla ofrece otros ejemplos de los colorantes azo que contienen metal de la invención, que se obtienen por métodos similares al descrito en el ejemplo 1, reaccionando con cloruro cianúrico y luego con las aminas enumeradas en la cuarta columna de la tabla, los complejos de 1:1-cobalto que se obtienen mediante tratamiento de los compuestos azo metalizables enumerados en la segunda columna de la tabla con los complejos cobaltosos obtenidos a partir de sulfato cobaltoso y los enlazadores polidentados donadores de nitrógeno enumerados en la tercera columna de la tabla. La quinta columna de ésta



indica las tonalidades obtenidas cuando los colorantes se aplican a materiales celulósicos textiles junto con un tratamiento con un agente aglutinante ácido.

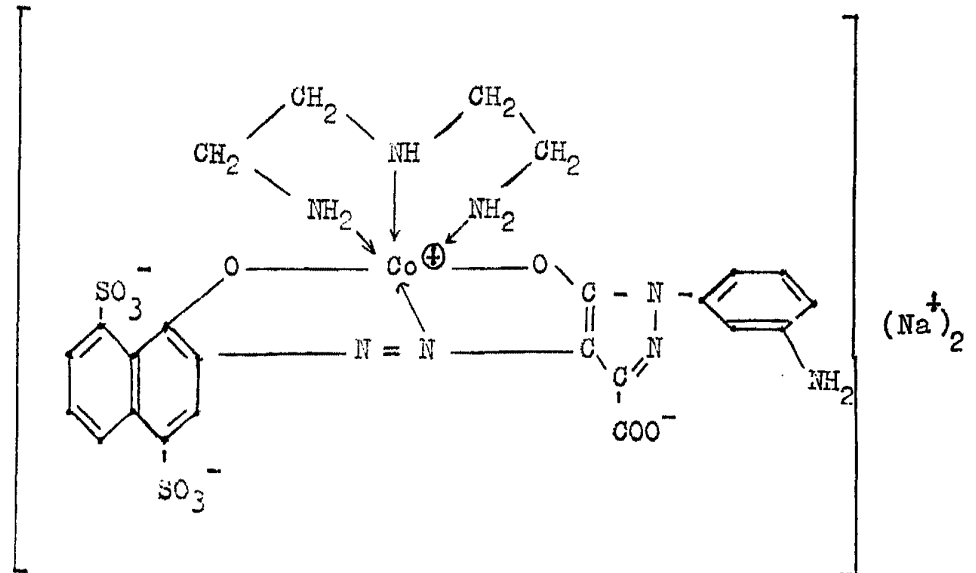
Ejem plo.	Compuesto azo metalizable	Enlazador polidentado donador de nítrógeno.	Amina	Tonalidad.
18	Acido 1-amino-7-(2'-hidroxi-3'-sulfo-5'-nitrofenilazo-8-naftol-3:6-disulfónico.	Etilenodiamina	Acido anilino-3:5-disulfónico.	Gris rojizo
19	id.	Dipiridilo.	id.	id.
20	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2"-hidroxi-3":5"-disulfofenilazo)-5-pirazolona.	Dietilenotriamina.	id.	Amarillo dorado.
21	1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(1"-hidroxi-4":8"-disulfonaft-2"-ilazo)-5-pirazolona.	id.	id.	Rojo.
22	Acido 2-amino-6-(2'-hidroxi-3':5'-disulfofenilazo)-5-naftol-7-sulfónico.	id.	Amoniaco.	Rojo azulado
23	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(1"-hidroxi-4":8"-disulfonaft-2"-ilazo)-5-pirazolona.	id.	id.	Rojo
24	Acido 1-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)-2-naftol-3:6-disulfónico.	Trietilenotetramina.	id.	Rojo azulado

EJEMPLO 25

5. Se añade una solución de 20 partes de 2:4-dicloro-6-metoxi-1:3:5-triazina en 100 partes de acetona a una solución de 75,2 partes del complejo de 1:1-cobalto de fórmula:



322509



5. (que se obtiene como se describe mas adelante) en 500 partes de agua y la resultante mezcla se agita durante 2 horas a 30°C, mientras se mantiene el pH entre 6 y 6,5 mediante la adición de carbonato sódico. Luego se enfría la mezcla a 20°C, se añade etanol para precipitar el colorante, que es luego filtrado y secado.

10. Al analizarse, el colorante resulta contener un átomo de cloro orgánicamente enlazado por molécula de colorante.

10. Cuando se aplica a materiales textiles de lana a partir de un baño neutro o ligeramente ácido, el colorante produce tonalidades rojas que poseen unas excelentes resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo.

15. El complejo de 1:1-cobalto usado en el anterior ejemplo se obtuvo como sigue.



Se añaden 41 partes de cloruro bis(dietilenotriamina) cobáltico a una solución hirviente de 61,5 partes de la sal trisódica de 1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(1"-hidroxinaft-2"-ilazo-4":8"-ácido disulfónico)-5-pirazolona en 500 partes de agua. Se hierve la mezcla durante 15 minutos, se enfría a 60°C y se vierte en 5.000 partes de etanol. El complejo de 1:1-cobalto que precipita se filtra y seca.

La siguiente tabla ofrece otros ejemplos de los colorantes azo de la invención que contienen metal, que se obtienen, mediante métodos similares al descrito en el ejemplo 25, mediante reacción de los compuestos heterocíclicos enumerados en la cuarta columna de la tabla con los complejos 1:1-cobalto de los compuestos azo enumerados en la segunda columna de la tabla y que contienen los enlazadores polidentados donadores de nitrógeno enumerados en la tercera columna de la tabla. La quinta columna de ésta indica las tonalidades obtenidas cuando los colorantes se aplican a materiales textiles celulósicos juntamente con un tratamiento con un agente aglutinante ácido.

Ejem plo.	Compuesto azo	Enlazador polidentado donador de nitrógeno.	Compuesto heterocíclico.	Tonalidad
25	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(1'-hidroxi-4':8'-disulfonaf-2'-ilazo)-5-pirazolona.	Dietilenotriamina.	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfoanilino)-1:3:5-triazina.	Rojo

322509

- 33 -



Ejemplo.	Compuesto azo.	Enlazador polidentado donador de nitrógeno.	Compuesto heterocíclico.	Tonalidad
27	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(1'-hidroxi-4':8'-disulfonaft-2'-ilazo)-5-pirazolona.	Dietilenotriamina.	2:4:6-tricloro pirimidina.	Rojo
28	id.	id.	2:4:5:6-tetracloropirimidina	Rojo
29	id.	id.	Cloruro 2:3-dicloroquinolina-6-sulfónico.	Rojo
30	id.	id.	Cloruro ácido 2:3-dicloroquinolina-6-carboxílico.	Rojo
31	id.	id.	Cloruro 2:4-dicloroquinolina-6-sulfónico.	Rojo
32	id.	id.	Cloruro ácido 2:4-dicloroquinolina-6-carboxílico.	Rojo
33	Acido 1-amino-7-(hidroxi-4'-nitrofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfónico.	id.	2:4-dicloro-6-metoxi-1:3:5-triazina.	Azul
34	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(1"-hidroxi-4":8"-disulfonaft-2"-ilazo)-5-pirazolona.	Dietilenotriamina.	2:4-dicloro-6-metoxi-1:3:5-triazina.	Rojo
35	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-metil-4-(2"-hidroxi-6"-nitro-4"-sulfonaft-1"-ilazo)-5-pirazolona.	id.	id.	Rojo

322509

- 34 -



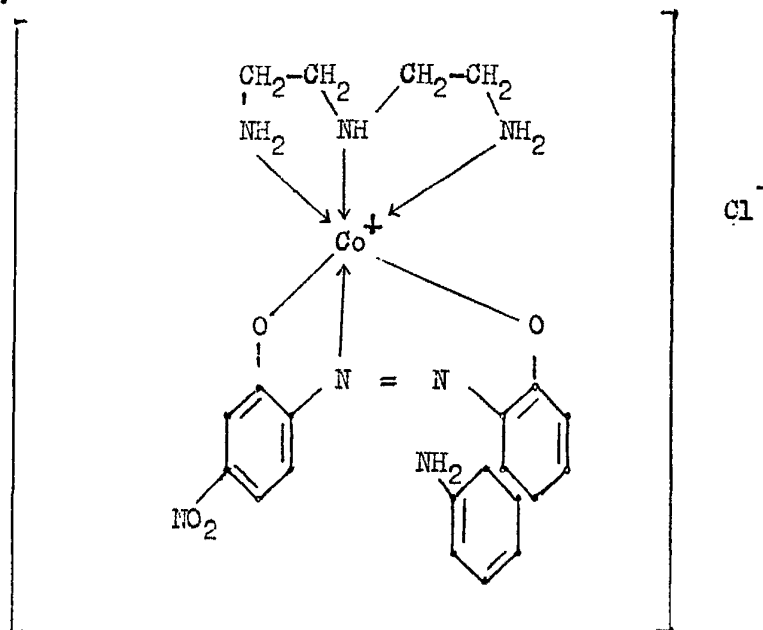
Ejem plo.	Compuesto azo.	Enlazador polidentado donador de nitrógeno.	Compuesto hetero cíclico.	Tonali- dad.
36	1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(2"-hidroxi-5"-cloro-4"-nitro-3"-sulfofenilazo)-5-pirazolona.	Di-etilenotriamina.	2:4-dicloro-6-metoxi-1:3:5-triazina.	Rojo
37	id.	id.	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfoanilino)-1:3:5-triazina.	Rojo
38	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3"-carboxi-4(2"-hidroxi-6"-nitro-4"-sulfonaft-1"-ilazo)-5-pirazolona.	id.	id.	Rojo
39	Acido 2-amino-6-(2'-hidroxi-5'-sulfofenilazo)-5-naftol-1:7-disulfónico.	id.	id.	Burdeos
40	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(1"-hidroxi-4":8"-disulfonaft-2"-ilazo)-5-pirazolona.	Di-etilenotriamina.	2:4-dicloro-6-(2'-metil-5'-sulfoanilino)-1:3:5-triazina.	Rojo
41	1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(1"-hidroxi-4":8"-disulfonaft-2"-ilazo)-5-pirazolona.	id.	id.	Rojo
42	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2"-hidroxi-5"--(3":5"-disulfonilazo)-fenilazo)-5-pirazolona.	id.	2:4-dicloro-6-(3':5'-disulfoanilino)-1:3:5-triazina.	Rojo
43	Alfa-(2-hidroxi-3:5-disulfofenilazo)-beta-ácido cetobutírico-N-(3'-aminofenil)amida.	id.	id.	Amarillo.
44	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(1"-hidroxi-4':8'-disulfonaft-2"-ilazo)-5-pirazolona.	id.	2:4-ditiocianato-6-cloro-1:3:5-triazina.	Rojo

322509

- 35 -

EJEMPLO 45

Se ajusta a un pH comprendido entre 6,5 y 7,0 una solución de 52 partes del complejo 1:1-cobalto de fórmula:



5. (que se obtiene como se describe mas adelante) en una mezcla de 500 partes de acetona y 500 partes de agua, mediante la adición de carbonato sódico y luego se enfría la solución a 0°C. Luego se añaden gradualmente 47,5 partes de cloruro de acrilóilo durante 30 minutos, mientras
10. se mantiene el pH de la mezcla entre 6,0 y 7,0 mediante la adición de carbonato sódico. Se agita la mezcla durante otros 30 minutos a 0°C y luego se filtra. Seguidamente se destila la acetona bajo presión reducida y el colorante precipitado es filtrado, lavado con agua y secado.
15. Cuando se aplica a lana a partir de un baño neutro o ligeramente alcalino, el colorante produce unas tonalidades azules que poseen excelente resistencia a la



luz y a los tratamientos en húmedo.

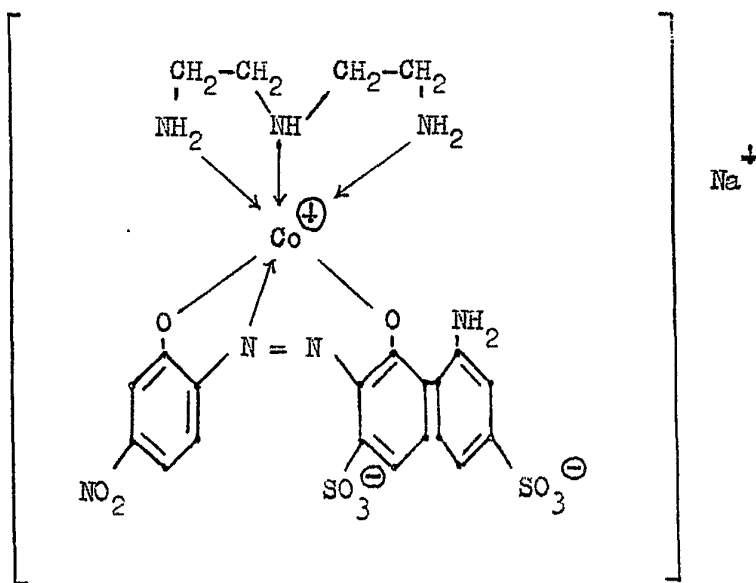
El complejo de 1:1-cobalto usado en el anterior ejemplo se obtiene como sigue:

5. Se añaden 41 partes de cloruro bis(dietilenotriamina)cobáltico a una mezcla agitada de 32,5 partes de 1-(2'-hidroxi-4'-nitrofenilazo)-8-amino-2-naftol, 20 partes de carbonato sódico, 750 partes de etanol y 500 partes de agua en ebullición. Se agita la mezcla en ebullición bajo un condensador de reflujo durante 10 minutos, se enfría a 20°C y el precipitado complejo de 1:1-cobalto es filtrado, lavado con agua y secado.
- 10.

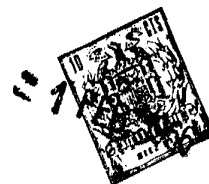
EJEMPLO 46

Se ajusta a un pH comprendido entre 6,5 y 7,0 una solución de 66,5 partes del complejo 1:1-cobalto de fórmula:

15.



(que se obtiene como se describe mas adelante) en 3.500 partes de agua, mediante la adición de carbonato sódico



5. y luego se enfría la solución a 0°C. Se agregan luego gradualmente 75 partes de cloruro de acrilóilo durante 30 minutos, mientras se mantiene el pH de la mezcla entre 6,0 y 7,0 mediante adición de carbonato sódico. Se agita la mezcla durante 30 minutos mas, durante cuyo tiempo se eleva la temperatura a 25°C y el precipitado colorante es filtrado, lavado con agua y secado.

10. Cuando se aplica a lana a partir de un baño neutro o ligeramente ácido, el colorante produce tonalidades azules que poseen una excelente resistencia a los tratamientos en húmedo.

El complejo 1:1-cobalto empleado en el anterior ejemplo se obtiene como sigue.

15. Se añaden 41 partes de cloruro bis(dietilenotriamina)cobáltico a una mezcla agitada de 52,8 partes de la sal disódica del ácido 1-amino-7-(2'-hidroxi-4'-nitrofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfónico, 16 partes de carbonato sódico y 800 partes de agua a 95°C. Se agita la mezcla a 95°C durante 30 minutos mas y luego se añaden 20. 160 partes de cloruro sódico. Luego se enfría la mezcla a 20°C y el precipitado complejo de 1:1-cobalto es filtrado, lavado con una solución acuosa al 20% de cloruro sódico y secado.

25. La siguiente tabla ofrece otros ejemplos de los colorantes azo de la invención que contienen cobalto, que se obtienen por métodos similares a los descritos en los ejemplos 45 y 46, mediante tratamiento con los agentes aciladores enumerados en la cuarta columna de la tabla, los complejos de 1:1-cobalto, que contienen los enlazadores polidentados coordinados donadores de nitrógeno 30.

322509

- 38 -



enumerados en la tercera columna de la tabla, de los colorantes azo metalizables enumerados en la segunda columna de la tabla. La quinta columna de ésta enumera las tonalidades obtenidas cuando los colorantes se aplican a materiales textiles de lana.

Ejempl. plo.	Colorante azo metalizable.	Enlazador polidentado donador de nitrógeno.	Agente acilador.	Tonalidad.
47	Acido 1-amino-7-(2'-hidroxi-4'-nitrofenilazo)-8-naftol-3:6-disulfónico.	Diétilenotriamina.	Cloruro cloroacético.	Azul
48	id.	id.	Cloruro beta-cloropropiónico.	Azul
49	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2"-hidroxi-4"-nitrofenilazo)-5-pirazolona.	id.	Cloruro de acrililo.	Rojo
50	1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-4-(2"-hidroxi-4"-nitrofenilazo)-5-pirazolona.	id.	id.	Rojo
51	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2"-hidroxi-5"-sulfofenilazo)-5-pirazolona.	id.	Anhídrido acrílico.	Amari- llo rojizo
52	1-(2'-hidroxi-4'-nitrofenilazo)-8-amino-2-naftol.	id.	Cloruro de alfa-cloroacrililo.	Azul
53	id.	id.	Anhídrido cloroacético.	Azul
54	1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(1"-hidroxi-4":8"-disulfonaft-2"-ilazo)-5-pirazolona.	id.	Cloruro de acrililo.	Rojo
55	id.	Triétilenotetramina.	id.	Rojo

322509

- 39 -



EJEMPLO 56

5. Se agita a 35°C una solución de 52 partes del complejo 1:1-cobalto de 1-(2'-hidroxi-4'-nitrofenilazo)-8-amino-2-naftol, que contiene dietilenotriamina coordinada en una mezcla de 500 partes de acetona y 500 partes de agua, y se añade una solución de 20 partes de 2:4-dicloro-6-metoxi-1:3:5-triazina en 100 partes de acetona. Se agita la mezcla durante 2 horas a 35°C mientras se mantiene el pH entre 6 y 7 mediante la adición de carbonato sódico. El colorante precipitado es luego filtrado, lavado con agua y secado.

10. Cuando se aplica a material textil poliamida con un baño de tinte neutro o ligeramente alcalino, el colorante produce tonalidades azules que poseen una excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo.

15. En lugar de la 2:4-dicloro-6-metoxi-1:3:5-triazina empleada en el anterior ejemplo, se utiliza una cantidad equivalente de 2:4:6-tricloropirrimidina, en virtud de lo cual se obtiene un colorante azul que posee también unas excelentes propiedades de resistencia cuando se aplica a materiales textiles poliamidas.

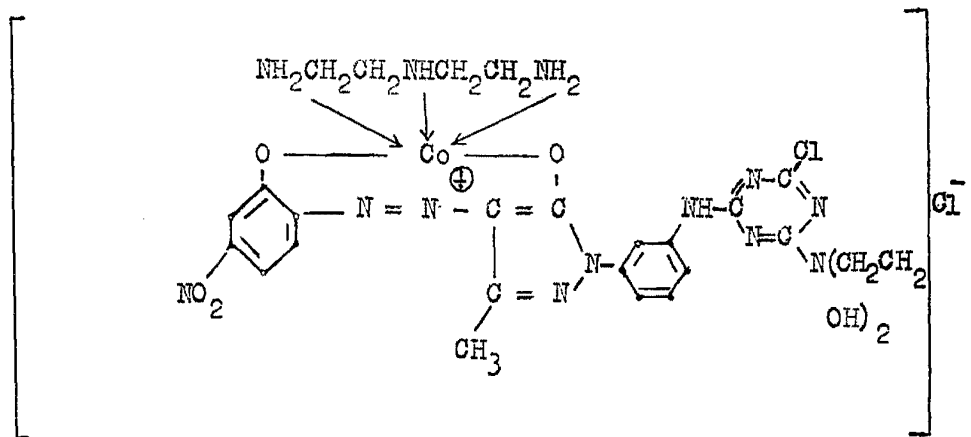
20. Cuando se emplean 51 partes del complejo 1:1-cobalto de 1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(2"-hidroxi-4"-nitrofenilazo)-5-pirazolona, que contiene dietilenotriamina coordinada, en lugar del complejo de cobalto usado en el anterior ejemplo, se obtiene un colorante que produce tonalidades rojas de excelentes propiedades de resistencia al aplicarse a material textil poliamida.

EJEMPLO 57

25. Se añade una solución de 51 partes del complejo



- 1:1-cobalto de 1-(3'-aminofenil)-3-metil-4-(3"-hidroxi-4"-nitrofenilazo)-5-pirazolona, que contiene dietileno-triamina coordinada en una mezcla de 1000 partes de agua y 1000 partes de dioxano, a una suspensión de 22 partes de agua,
5. mientras la resultante mezcla se mantiene a 5°C y el pH en 6,5 mediante la adición gradual de carbonato sódico. Se agita la mezcla durante 30 minutos mas y luego se filtra. El resultante sódico se disuelve en 1250 partes de acetona, se añaden luego 33 partes de dietanolamina y se agita la mezcla a 40°C durante una hora. Luego se separa la acetona por destilación en vacío, se agita el residuo con agua y el sólido es luego filtrado, lavado con agua y secado. El producto consiste esencialmente en el compuesto de fórmula:
- 10.
- 15.



Cuando se aplica a material textil poliamida con un baño de tinte neutro o ligeramente alcalino, el colorante produce tonalidades rojas que poseen una excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo.

322509

- 41 -



EJEMPLO 58

5. Se agita durante una hora una solución de 94 partes del colorante del ejemplo 4 en 1000 partes de agua con una solución de 20 partes de la sal sódica de 2-mercaptobenzotiazol en 250 partes de agua a 20°C. Luego se ajusta el pH de la mezcla en 6,4 y se añaden 150 partes de cloruro sódico. El precipitado colorante es luego filtrado y secado. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos, el colorante produce tonalidades gris azuladas que poseen una excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo.

10. En lugar de las 20 partes de la sal sódica de 2-mercaptobenzotiazol empleadas en el anterior ejemplo, se utilizan 51 partes de cristales de sulfito sódico ó 50 partes de dietil-ditiocarbamato sódico, en virtud de lo cual se producen colorantes que tiñen también textiles celulósicos en tonalidades gris azuladas que tienen similares propiedades excelentes de resistencia.

EJEMPLO 59

20. Se añade durante 30 minutos una solución de 86,9 partes de la sal trisódica del complejo de 1:1-cobalto que contiene una molécula de triamina dietilénica coordinada de 1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(1'-hidroxi-4':3'-disulfonaft-2'-ilazo)-5-pirazolona
25. (que se prepara mediante un método análogo al empleado en el ejemplo 25) en 500 partes de agua, a una suspensión agitada de 20,3 partes de cloruro cian-úrico en una mezcla de 400 partes de agua y 100 partes de acetona, manteniéndose la temperatura de la resultante mezcla
30. entre 0 y 5°C por enfriamiento externo y manteniéndose



- el pH de la mezcla entre 6,5 y 7,0 mediante la adición de carbonato sódico. Después de agitar durante una hora entre 0 y 5°C y a un pH de 6,5 y 7,0 se añade una solución acetónica de 24,6 partes de 4-aminobencenosulfon-N-beta-cloroetilamida y la resultante mezcla se agita durante 3 horas entre 40 y 45°C, mientras se mantiene el pH en 7,0 mediante adición de carbonato sódico. Luego se añaden 200 partes de cloruro potásico y, después de agitar durante una hora, el precipitado colorante es filtrado, lavado con una solución acuosa al 20% de cloruro potásico y secado. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos conjuntamente con un tratamiento con un agente aglutinante ácido, se obtienen tonalidades rojas que poseen una excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo.
- 5.
- 10.
- 15.

- La siguiente tabla ofrece otros ejemplos de los complejos de 1:1-cobalto de la invención, que se obtienen por métodos similares al descrito en el ejemplo 59, reaccionando los complejos de 1:1-cobalto de los compuestos azo enumerados en la segunda columna de la tabla, cuyos complejos contienen una molécula coordinada de los enlazadores polidentados donadores de nitrógeno enumerados en la tercera columna de la tabla, con el número de moléculas de cloruro cianúrico enumeradas en la cuarta columna de la tabla y, finalmente, sustituyendo uno de los dos átomos de cloro ligados a cada anillo de triazina por un grupo amino sustituido mediante tratamiento con las aminas enumeradas en la quinta columna de la tabla. La sexta columna de ésta indica las tonalidades obtenidas cuando los resultantes complejos de 1:1-cobalto
- 20.
- 25.
- 30.

322509

- 43 -



de estos ejemplos se aplican a materiales textiles celulósicos junto con un tratamiento con un agente aglutinante.

Ejem plo.	Compuesto azo.	Enlazador poliden tado donador de nitrógeno.	Moles de cloru ro dia nórico	Amina	Tonalidad
60	1-(4'-aminofenil)- 3-metil-4-(1'-hi droxi-4':8'-disul fonaft-2'-ilazo)- 5-pirazolona.	Trietilenotetra- mina.	2	Acido sul- fanílico.	Rojo
61	id.	id.	2	Acido N-me til-metan ílico.	id.
62	id.	Dietilenotriamina	1	Acido 1-naf tilamino-3: 6:8-trisul- fónico.	id.
63	id.	id.	1	Acido 5-sul foantraníli co.	id.
64	1-(3'-aminofenil)- 3-metil-4-(1'-hi- droxi-4':8'-disul- fonaft-2'-ilazo)- 5-pirazolona.	N:N-di(beta-amino- etil)etilenodiami- na.	2	Acido N-metil sulfanílico.	id.
65	id.	N-(beta-aminoetil) -1:3-diaminopropa- no.	1	Acido anili- no-2:5-disul- fónico.	id.
66	id.	2-aminometilpiridi- na.	1	id.	id.
67	1-(2'-metil-3'- amino-5'-sulfofe- nil)-3-carboxi-4- (2'-hidroxi-5'-ni- tro-4'-sulfonaft- 1'-ilazo)-5-pira- zolona.	o-fenantolina.	1	Acido sulfa- nílico.	id.

322509

- 44 -



Ejem plo.	Compuesto azo.	Enlazador poliden tado donador de nitrógeno.	Moles de cloruro cianúri- co.	Amina	Tonalidad
68	Acido 1-amino-7-(2'- -carboxifenilazo)- 8-naftol-3:6-disul- fónico.	1:2:3-triaminopro- pano.	1	Acido o-to- luidino-4- sulfónico.	Azul.
69	id.	2-aminometil-1:3- diaminopropano.	1	id.	id.
70	1-(2'-metil-3'-ami- no-5'-sulfofenil)- 3-metil-4-(2'-hi- droxi-3'-nitro-5'- sulfofenilazo)-5- pirazolona.	1:2-diaminopropano.	1	Acido anili- no-3:5-disul- fónico.	Naranja
71	id.	Di-(beta-metilamino etil)amina.	1	id.	id.
72	id.	8-aminoquinolino.	1	id.	id.
73	Acido 1-amino-7- (quinolina-8'-ila- zo)-8-naftol-3:6- disulfónico.	Dietilenotriamina.	1	id.	Gris verdoso
74	Acido 1-N-fenilami- no-2-(2'-hidroxi-3'- -amino-5'-sulfofe- nilazo)naftaleno-6 -sulfónico.	id.	1	Acido anilino -2:5-disulfó- nico.	Verde
75	Acido 1-N-metilami- no-2-(2'-hidroxi- 3'-amino-5'-sulfo- fenilazo)-naftale- no-6-sulfónico.	Trietilenotetramina.	2	id.	id.



Ejemplo.	Compuesto azo.	Enlazador polidentado donador de nitrógeno.	Moles de cloruro cianúrico.	Amina	Tonalidad.
76	Acido 2-N-metilamino-6-(2'-hidroxi-3':5'-disulfofenilazo)-8-naftol-6-sulfónico.	Biguamida.	1	Acido anilino-2:5-di-sulfónico.	Violeta
77	id.	N-metil-etileno-diamina.	1	id.	id.
78	1-(4'-aminofenil)-3-metil-4-(1'-hidroxi-4':8'-disulfonaft-2'-ilazo)-5-pirazolona.	N:N-di(beta-aminoetil)-p-aminobencilamina.	2	Acido N-metil-metanílico.	Rojo
79	id.	id.	2	4-aminobencenosulfon-beta-cloroetilamida.	id.
80	1-(2'-metil-3'-amino-5'-sulfofenil)-3-carboxi-4-(1'-hidroxi-4':8'-disulfonaft-2'-ilazo)-5-pirazolona.	Trietilenotetramina.	2	4-aminobencenosulfon-beta-cloropropilamida.	id.

EJEMPLO 81

Se añade durante 30 minutos una solución de 70

partes de la sal sódica del complejo 1:1-cobalto que contiene una molécula de dietilenotriamina coordinada de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-4-(1'-hidroxi-4':8'-disulfonaft-2'-ilazo)-5-pirazolona (que se obtiene por un método análogo al descrito en el ejemplo 25) en 500 partes

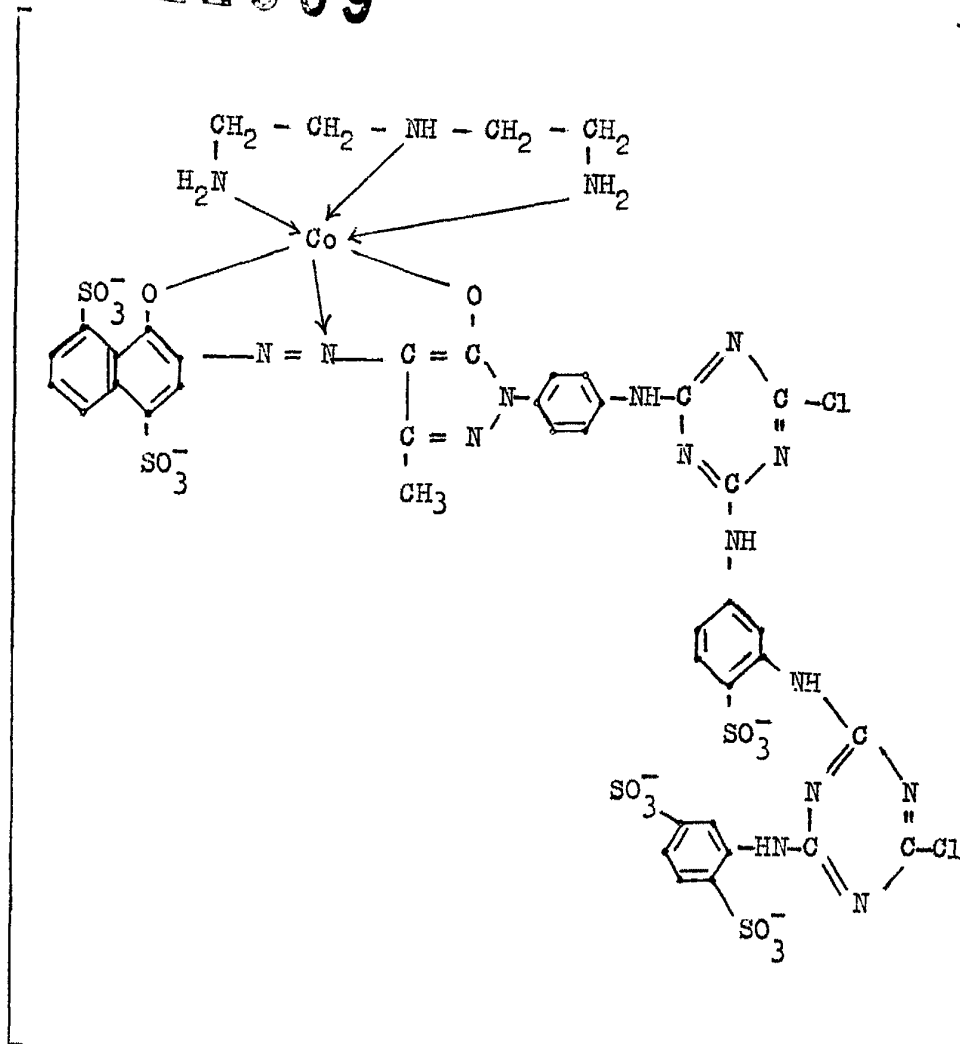


- de agua, a una suspensión agitada de 20,3 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 400 partes de agua y 100 partes de acetona, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 0 y 5°C por enfriamiento externo y manteniéndose el pH de la mezcla entre 6,5 y 7,0 mediante la adición de carbonato sódico. Luego se agita la mezcla durante una hora mas a la misma temperatura e igual pH y se añade una solución, previamente ajustada en un pH de 7,0 de 20,7 partes de ácido 3-amino-anilino-4-sulfónico en 300 partes de agua. Luego se agita la mezcla a 40-45°C durante 3 horas, mientras se mantiene un pH de 7 mediante la adición de carbonato sódico. La resultante solución se enfría entre 0 y 5°C y se añade, durante 30 minutos, a una suspensión agitada de 20,3 partes de cloruro cianúrico en una mezcla de 200 partes de agua y 50 partes de acetona, manteniéndose la temperatura de la mezcla entre 0 y 5°C por enfriamiento externo y manteniéndose el pH de la mezcla entre 6,5 y 7,0 mediante la adición de carbonato sódico. Luego se agita la mezcla durante una hora mas a la misma temperatura e igual pH y se añade una solución neutra de 27,8 partes de ácido anilino-2:5-disulfónico en 200 partes de agua. Seguidamente se agita la mezcla entre 40 y 45°C durante 3 horas mientras se mantiene un pH de 7 mediante la adición de carbonato sódico. Se agregan 400 partes de cloruro potásico y, después de agitar durante una hora, el precipitado colorante es filtrado, lavado con una solución acuosa al 25% de cloruro potásico y secado. El colorante así obtenido consiste esencialmente en el compuesto de fórmula:
- 30.



322509

(K⁺ 6 Na⁺)⁵



5. Cuando se aplica a materiales textiles celulósicos, junto con un tratamiento con un agente aglutinante ácido, se obtienen tonalidades rojas que poseen una excelente resistencia a la luz y a los tratamientos en húmedo.

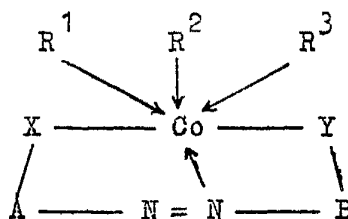
NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



- indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 2 de febrero de 1965 nº 4530/65; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES AZO"; caracterizándose por lo siguiente:

1a.- "Procedimiento para la obtención de colorantes azo" que contienen metal caracterizado porque se trata un compuesto azo que contiene metal, de fórmula:



- en la que A representa un radical fenileno ó naftileno sustituido o sin sustituir, que incluye el grupo -O- ó -COO- representado por X en posición orto respecto al grupo azo, o bien A representa el residuo de un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno en el que X representa un átomo de nitrógeno que forma parte del anillo heterocíclico y que está directamente ligado o bien enlazado a un átomo de carbono adyacente al átomo de carbono que incluye el grupo azo; B-Y- representa el residuo de un compuesto de acoplamiento que se acopla en po-



- sición orto o próxima a un grupo metalizable; Y representa -O- ó -NR, donde R es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo; y R¹, R² y R³ forman conjuntamente por lo menos una molécula de un enlazador polidentado donador de nitrógeno, estando unidos los enlaces coordinados que unen el citado enlazador al átomo de cobalto, a átomos de nitrógeno presentes en el citado enlazador, o cuando el citado enlazador es uno bidentado que solo contiene 2 átomos de nitrógeno capaces de unirse al átomo de cobalto,
5. entonces el tercero de la serie R¹, R² y R³ representa un enlazador monodentado; conteniendo el citado compuesto azo por lo menos un grupo NH₂ ó -NH alquilo inferior acilable que está enlazado a A ó B o forma parte de R¹, R² y R³, con un reactivo acilador que contiene un sustitutivo reactivo ó capaz de formar un enlace químico covalente con hidroxilo o grupos aminos presentes en materiales textiles.
10. 15.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el agente acilador es una 1:3:5-triazina que incluye por lo menos 2 átomos de cloro o bromo.

20.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a o 2^a, caracterizado porque el agente acilador es cloruro cianúrico.

4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el agente acilador es una pirimidina que incluye por lo menos dos átomos de cloro o bromo.

25.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el agente acilador es cloruro de acrilóilo.

6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin

30.

322509 - 50 -

1 FEB



dicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque R¹, R² y R³ forman conjuntamente una molécula de dietilenotriamina.

7^a.—"Procedimiento para la obtención de colorantes azo" tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria .

5.

Esta memoria consta de 50 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

1 FEB. 1966

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
P. P. Firmado: F. Fernández Ruiz