

Case 1-2378



339611

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE COLORANTES AZOICOS FORMAZANICOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos colorantes azoicos formazánicos que contienen metal pesado, dotados de nuevos matices, a procedimientos para la producción de estos colorantes, a su uso para teñir y estampar

5. materiales textiles y plásticos de todos los tipos y asimismo al material teñido mediante el uso de los nuevos colorantes.

A causa de su buena solidez a la luz y de la pureza de sus matices, los colorantes formazánicos que contienen metal pesado han adquirido gran interés. Particularmente

10. valiosos son los colorantes formazánicos que contienen

BAD ORIGINAL

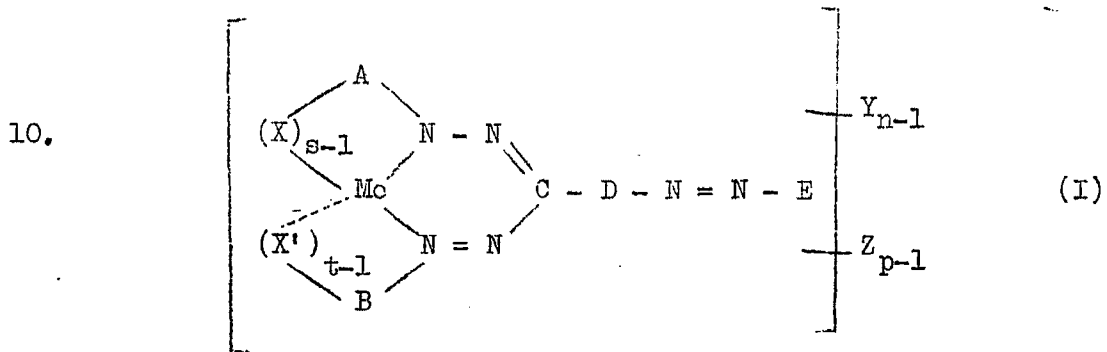


= 2 =

# 339611

cobre, todos los cuales producen tinturas azules más o menos rojizas a verdosas. Hasta la actualidad, no ha sido posible ensanchar la gama de colores, salvo a costa de la pureza de los matices y de la resistencia a la luz.

5. Ahora se ha descubierto que los colorantes azoicos formazánicos, provistos de metal pesado, de la fórmula general I



15. tienen buenas propiedades de solidez y matices puros que son muy poco corrientes.

En esta fórmula, cada uno de los símbolos

A y B representa el radical de un componente diazoico que contiene X o X' en posición orto respecto al enlace de nitrógeno,

20. cada uno de los símbolos

X y X' representa un radical de un sustituyente aceptor de metal,

de los símbolos



339611

- D y E uno representa el radical de un componente diazoico, mientras el otro representa el de un componente de copulación,
5. Me representa un metal pesado de número atómico 24 a 30,
10. Y representa un grupo fibrorreactivo, ligado a A, B o E, optativamente por medio de un miembro de puente que contiene a lo menos un substituyente que puede ser disociado llevándose consigo el par de electrones de enlace o bien contiene a lo menos un enlace múltiple -C-C- en el que se puede realizar la adición de grupos apropiados de la molécula de la fibra,
15. Z representa un grupo hidrosolubilizante, que se disocia en agua con acidez,
- n representa un número positivo por valor de 3 a lo sumo,
- p representa un número entero positivo por valor de 6 a lo sumo, y
20. s y t representan 1 o 2, con la salvedad de que la suma de s + t sea de 3 a lo menos.

25. Asi pues, uno a lo menos de los radicales A y B por ejemplo A, pero de preferencia ambos, contiene en posición orto respecto al enlace de nitrógeno un grupo metalizable, simbolizado por -X-H o -X'-H, o un grupo que



339611

- puede ser convertido en tal sustituyente esencial para la formación de complejo metálico. Este grupo metalizable se deriva, por ejemplo, de un grupo hidroxílico fenólico, de un grupo carboxílico, de un grupo amínico o de un grupo amídico o amínico que se disocia con acidez, por ejemplo un grupo de sulfamoilo o un grupo de imino, este último perteneciente a un heterociclo fundido, o ambos pueden estar substituidos por el radical de un ácido sulfónico orgánico. Ejemplos de sustituyentes que pueden convertirse en grupos
5. cetalizables son los grupos alcoxicos bajos, optativamente substituidos, tales como el grupo metoxi, el grupo etoxi, el grupo carboximetoxi o el grupo carboxietoxi, y asimismo los grupos de bis-(sulfamoilo) o los grupos aciloxilicos, que, terminada la diazoación y la copulación, puede saponificarse con facilidad para formar grupos organosulfamóilicos o hidroxilicos. Ejemplos de radicales A y B que contienen en posición apropiada un grupo imino que se disocia con acidez y que pertenece heterociclo fundido son los radicales 4-benzimidazolilico y 4-benzotriazolilico.
10. Los radicales A o B que contienen un grupo -X-H o -X'-H capaz de formar el complejo metálico pertenecen, de preferencia, a la serie de los homociclos aromáticos; estos pueden ser homociclos mononucleares o polinucleares no condensados o pueden estar fundidos con otros homociclos o con heterociclos. Asi pues, A y B son de preferen-
15. 20. 25.



339611

cia los radicales de un compuesto o-hidroxi-fenílico o naftílico y o-carboxi-fenílico o-naftílico, que puede contener otros substituyentes cíclicos usuales en los colorantes azoicos.

5. Los radicales A o B que no contienen un grupo capaz de formar el complejo metálico pertenecen a la serie homocíclico-aromática o a la serie heterocíclico-aromática; pueden ser mononucleares o polinucleares, no fundidos o fundidos. Además de los radicales, por ejemplo, de compuestos de aminobenceno, aminonaftaleno o aminodifenilo usuales en la producción de los colorantes azoicos, pueden usarse preferentemente como heteroanillos anillos de nitrógeno aromáticos de 5 o 6 miembros, por ejemplo anillos pirozólicos, imidazólicos, triazólicos, tetrazólicos, oxazólicos, tiazólicos, oxdiazólicos o tiadiazólicos, no fundidos o fundidos con homociclos u otros heterociclos; los anillos anteriores pueden estar substituidos.
- 10.
- 15.

20. Dado que tanto D como E pueden ser el radical de un componente diazoico o de un componente de copulación, cuando E es el radical de un componente diazoico  $-E-NH_2$ , D representa el radical de un componente de copulación, y viceversa.

25. En calidad de radical de un componente de copulación, D puede ser, por ejemplo, un radical arilénico mononuclear o polinuclear, homocíclico o bien homo-heterocíclico mixto, copulado en posición orto o para a un hidroxilo



339611

o un grupo amino. En el caso más sencillo, D puede ser un radical hidroxifenilénico o aminofenilénico, por ejemplo un radical 2-hidroxi-1,5-fenilénico, un radical 2,4-dihidroxi-1,5-fenilénico o un radical 3-amino-1,4-fenilénico que  
5. tenga, de preferencia, un grupo formacílico en la posición 1. Sin embargo, D puede ser también, por ejemplo, un radical aminonaftilénico o hidroxinaftilénico.

En calidad de radical de un componente diazoico, D es de preferencia un radical 1,3- o 1,4-fenilénico, si  
10. se quiere sulfonado, y puede ser también, si se quiere, un radical naftilénico o un radical arilaminocarbonílico que tenga un grupo formacílico ligado al grupo carbonílico; en tales radicales, el radical arílico es de preferencia mono-nuclear, pero también puede ser polinuclear y fundido o  
15. no fundido.

En calidad de un componente de copulación, E representa, por ejemplo, un radical de la serie bencénica o naftalénica copulado en posición orto o para a un grupo hidroxílico o amínico, o el radical de un componente de copu-  
20. lación enólico de la serie heterocíclica, por ejemplo un radical pirazonílico, quinolonílico o 5-aminopirazol-4-ílico, un radical de malonil-urea, un radical pirimidinílico/ó el radical de un compuesto de acilacetamidoarilo.

En calidad de radical de un componente diazoico, E es de preferencia un radical fenilo y si se quiere también  
25.



# 339611

un radical naftilo, o un radical arílico homo-heterocíclico mixto o un radical arílico heterocíclico.

Ambos radicales D y E pueden contener en posición orto respecto a los sustituyentes metalizables de nitró-

5. geno precisamente los mencionado antes o sustituyentes tales como hidrógeno o el grupo de ácido sulfónico, que en condiciones de cuprificación oxidante pueden convertirse con facilidad en oxígeno provisto de dos enlaces separados.

10. Cuando E es un radical benecónico, los sustituyentes preferidos, aparte de Y y Z, son hidroxilo, alquilo inferior, alcoxilo inferior, cloro, bromo, nitro, alcanoilamino inferior y benzoilamino, cuyo núcleo benzoílico está insustituido o substituido ulteriormente por sustituyentes que no alargan el sistema de resonancia de la molécula del colorante, tales como mesilo, tosilo, alquilo inferior-sulfonilo, fenilsulfonilo, sulfamoilo y sulfamoilo substituido por alquilo inferior.

20. En valiosos colorantes verdes, E, como radical de un componente de copulación, representa de preferencia el radical de lo que se llama un componente amarillo, o sea, por ejemplo, un radical de hidroxibenceno o de aminobenceno, o un radical 5-amino - o 5-hidroxi- pirazol-4-ílico, un radical acilacetamidofenílico o un radical de malonilurea.

25. El radical de un componente diazoico correspondiente es entonces, de preferencia, un radical fenílico o también un



339611

radical naftílico.

En los colorantes fibrorreactivos, y particularmente reactivos con la celulosa, que pueden obtenerse según este invento, las fracciones moleculares A, B o E llevan

5. como grupos reactivos Y un componente que puede disociarse junto con el par de electrones de enlace; por ejemplo, heterociclos de nitrógeno aromáticos que contienen, de preferencia, más de un átomo de nitrógeno cíclico y que tienen a lo menos uno o más átomos de halógeno móviles, de preferencia cloro, pero también flúor y bromo, o un grupo amónico
10. en lugar de halógeno como substituyentes de los átomos de nitrógeno cíclicos. Estos heterociclos están ligados a la estructura aromática de A, B o E por medio de miembros de puente tales como oxígeno o azufre; pero de preferencia
15. por medio de la imida, de una alquilimida inferior, de una carbonilamida o de un grupo uróido o, cuando E es un radical naftílico, también directamente. He aquí algunos substituyentes fibrorreactivos Y: el radical 2,4-dicloro-1,3,5-triacinílico-6, el radical 2-cloro-4-amino-, 2-cloro-
20. -4-alcoxilo inferior-, 2-cloro-4-fenilamino- o 2-cloro-4-sulfofenilamino-1,3,5-triacinílico-6, el radical 2,4-dicloropirimidílico-6, el radical 2,4,5-tricloropirimidílico-6, el radical 2,4-dicloro- o 2,4,6-tricloro-5-ciano, 2,4-
25. -dicloro-5-alquil-, 2,4-dicloro-5-aril- o 2,4-dicloro-5-arilsulfonil- o 2,4-dicloro-5-beomo-pirimidílico-6, un



# 339611

- radical 2-cloro- o 2-bromo-pirimidil-5- o -6-carbonílico que tenga además halógeno en la posición 4, 6 o 4,6 o que tengan un substituyente inerte, por ejemplo un grupo alquilico inferior o un grupo fenílico en una posición y halógeno en la otra, o que tengan dos substituyentes inertes en estas posiciones, un radical 2,3-dicloroquinoxalin-6-carbonílico o -6-sulfonílico, un radical 3,8-dicloro- o 3,8-dibromo-ftalacin-5-carbonílico o un radical 2,4-dicloroquinazolin-6- o -7-carbonílico, un radical 4,5-dicloro-6-piridazonil-
5. -1-alcanoil-amídico o 4,5-dicloro-6-piridazonil-1-fenilcarbamoílico, un radical 2-cloro- o 2-sulfo-benzotiazol- o -oxazol-6- o -7-carbonílico o -sulfonílico o un radical nitrofenílico que contenga halógeno móvil, de preferencia flúor o también cloro, en posición orto o para respecto al grupo nitro, por ejemplo un radical benzoílico o bencensulfonílico correspondientemente substituido. Asimismo pueden emplearse productos de reacción de estos grupos fibrorreactivos que contienen halógeno móvil, los cuales presentan entonces a lo menos un substituyente amónico que puede ser
10. dosdoblado, por ejemplo un grupo de N-piridinio, de N-trialquilamonio, de N-trietilen-di-amonio o un grupo asimétrico de N-dialquil-hidracinio. Otros grupos fibrorreactivos que tienen un componente que puede ser dissociado junto con el par de electrones de enlace son los grupos de alfa- y beta-
15. -halogenalcanoilo y de alfa- y beta-halogenalconoilo. Los
- 20.
- 25.



# 339611

grupos acrílico, metacrílico y propílico pueden servir de ejemplos de enlaces múltiples -C-C- fibrorreactivos a los que puede realizarse adición. Los grupos fibrorreactivos que se han mencionado forman de preferencia el radical

5. acrílico de sustituyentes amídicos y pueden estar presentes en los materiales de partida o introducirse en los productos finales, por ejemplo mediante sustituyentes de grupos amínicos. Por último, pueden usarse también los ésteres de ácidos fuertes y compuestos hidroxialquil-sulfónicos y
10. sulfamídicos; por ejemplo, los sulfatos beta-hidroxialquil-sulfónicos y los sulfatos beta-hidroxialquilsulfamídicos, grupos de beta-cloro- o beta-bromo-alquilsulfonilo y grupos de beta-cloro- o beta-bromo-alquilsulfamido, los cuales, con la adición de agentes aceptores de ácido, forman
15. compuestos de vinilsulfonilo capaces de adición.

En calidad de grupos hidrosolubilizantes que se disocian en agua con acidez y correspondientes a Z, los colorantes de este invento contienen de preferencia grupos de ácido sulfónico y además grupos de ácido fos-

20. fónico o grupos carboxílicos, disulfimídicos o monoestéricos de ácidos polibásicos, por ejemplo grupos de sulfato. Z puede tener también más de uno de estos significados en la molécula del colorante.

Además se estos sustituyentes esenciales, los

25. colorantes pueden contener otros sustituyentes usuales en



339611

- los colorantes azoicos, de preferencia como substituyentes cíclicos; por ejemplo, halógeno, tal como flúor, cloro o bromo; alquilo, tal como metilo, etilo, isopropilo, butilo terciario, amilo terciario o diisobutilo; alcoxilo, tal como metoxilo, etoxilo, propoxilo y butoxilo; fenoxilo; feniltio; arilsulfoniloxilo; alquilsulfonilo y arilsulfonilo; acilo; grupos sulfamólicos y carbamólicos que tienen un grupo de amida primaria, secundaria o terciaria y N-substituyentes alifáticos, aralifáticos, alicíclicos, aromático-homocíclicos o aromático-heterocíclicos; nitro; ciano; grupos amínicos primarios, secundarios o terciarios; grupos de acilamida, tales como grupos de acetil-, cloroacetil-, bromopropionil-, cloroacril-, bromoacril-, benzoil-, metilsulfonil-, etilsulfonil-, clorometilsulfonil-, metilbencensulfonil- y bencensulfonil-amino; grupos alquílicos substituidos, por ejemplo grupos perfluoroalquílicos tales como trifluorometilo; y asimismo grupos alcoxialquílicos, aciloxialquílicos, cianoalquílicos y carboxialquílicos, estos últimos de preferencia en forma de N-substituyentes.
5. metoxilo, etoxilo, propoxilo y butoxilo; fenoxilo; feniltio; arilsulfoniloxilo; alquilsulfonilo y arilsulfonilo; acilo; grupos sulfamólicos y carbamólicos que tienen un grupo de amida primaria, secundaria o terciaria y N-substituyentes alifáticos, aralifáticos, alicíclicos, aromático-homocíclicos o aromático-heterocíclicos; nitro; ciano; grupos amínicos primarios, secundarios o terciarios; grupos de acilamida, tales como grupos de acetil-, cloroacetil-, bromopropionil-, cloroacril-, bromoacril-, benzoil-, metilsulfonil-, etilsulfonil-, clorometilsulfonil-, metilbencensulfonil- y bencensulfonil-amino; grupos alquílicos substituidos, por ejemplo grupos perfluoroalquílicos tales como trifluorometilo; y asimismo grupos alcoxialquílicos, aciloxialquílicos, cianoalquílicos y carboxialquílicos, estos últimos de preferencia en forma de N-substituyentes.
10. Todos los componentes arílicos carbocíclicos de estos substituyentes pueden estar también substituidos de este modo. Lo mismo ocurre, naturalmente, con los materiales de partida.

Los colorantes de este invento se obtienen copulando el compuesto diazoico de una amina de la fórmula general

25. II





339611

donde H-X. y  $\text{H-X}'$  tienen el significado expuesto en las fórmulas II y IIIa, mientras que los otros símbolos tienen los significados expuestos en la fórmula I,

5. y, simultánea o consecutivamente, haciendo reaccionar el colorante azoico formazánico de la fórmula IV obtenido con agentes que introducen metal pesado Me, para formar un colorante de la fórmula I.
- Como componentes diazoicos de aminas de la fórmula II que no contienen un grupo metalizable H-X' en posición orto respecto al átomo de nitrógeno puede usarse cualquier amina aromática primaria de la serie carbocíclica o heterocíclica que sea diazoable. A título de ejemplos cabe citar: el aminobenceno y sus ácidos mono- o di-sulfónicos y carboxílicos, ácidos aminobencénicos y aminobencensulfónicos substituidos por alquilo, alcoxilo, fenoxilo, halógeno, nitro, ciano, trifluorometilo, acetilamino, haloalcanoilamino y/o benzoilamino; ácidos aminodifenilaminsulfónicos; aminodifenilsulfonas y aminofenil-alquil-sulfonas y sus ácidos sulfónicos; aminobencenos y ácidos aminobencensulfónicos substituidos por 6-metilbenzotiazolilo-2, benzotriazolilo-1, benzotriazolilo-2, naftotriazolilo-2 o bencimidazolilo-2; aminonaftalenos, particularmente ácidos aminonaftalen-mono-di- o -tri-sulfónicos, que pueden estar ulteriormente substituidos, por ejemplo por grupos de hidroxilo, nitro
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



339611

- o acilamino tales como acetilamino, benzoilamino o arilsulfonilamino; grupos de fenilamino, feniluréido o arenotriazolilo; ácidos aminoestilbensulfónicos tales como el ácido 4-aminoestilben-4'-nitro-2,2'-disulfónico, el ácido 4-aminoestilben-4'-acilamino-2,2'-disulfónico o el ácido 4-aminoestilben-4'-naftotriazolil-2,2'-disulfónico; 2-amino-6-metilbenzotiazoles; 6-aminoquinazolininas, 2-aminotiazoles o 5-aminobenzotiazoles.

- Para la producción de colorantes azoicos metalizables, se usan con ventaja, como componentes diazoicos de la fórmula II que contienen un grupo metalizable H-X' en posición orto respecto al átomo de nitrógeno, los compuestos usuales de o-hidroxiamino-benceno y -naftaleno y de o-amino-carboxil-benceno y -naftaleno. Como ejemplos cabe citar:
15. los 2-hidroxi-1-aminobencenos, ácidos 2-hidroxi-1-aminobencen-3-, -4-, -5- o -6-sulfónicos, ácidos 2-aminobencen-1-carboxílicos o ácidos 2-aminobencen-1-carboxílicos sulfonados; por ejemplo, ácido 2-aminobencen-1-carboxílico-ácido 5-sulfónico mono- o poli-substituido por grupos idénticos
20. o diferentes de alquilo, alcoxilo, halógeno, nitro, alquil-sulfonilo, acilamida, sulfamida, N-alquil-sulfamida o N-ciclo-alquil-sulfamida; asimismo ácidos o-aminonaftalencarboxílicos, si se quiere ulteriormente substituidos, particularmente sulfonados, tales como el ácido 2-aminonaftalen-
25. -3-carboxílico, el ácido 2-amino-3-carboxinaftalen-6-sulfó-



339611

- nico y el ácido 2-amino-3-carboxinaftalen-6,8-disulfónico, los ácidos 2-hidroxi-1- o -3-aminonaftalensulfónicos, los ácidos 1-hidroxi-2-aminonaftalensulfónicos tales como el ácido 2-hidroxi-1-aminonaftalen-4-sulfónico y sus derivados
5. nitrados o sulfonados en la posición 6. Ejemplos de componentes diazoicos que tienen un substituyente acíclico o cíclico en la posición orto que contiene un grupo de imida de ácido o con un heterocíclico fundido que tiene un grupo adyacente de imida de ácido son: los 2-aminobencimidazoles,
10. los 2-(2'-aminofenil)-bencimidazoles, los 4-aminobenzotriazoles, los 7-aminoindazoles, los 5-aminotriazoles o los 3-aminobenzopirazoles; todos éstos pueden contener substituyentes inertes en el anillo de C usuales en los colorantes azoicos mencionados en la fórmula I.
15. En calidad de componentes diazoicos de la fórmula II que tienen en la posición orto respecto al átomo de nitrógeno un substituyente que puede ser convertido en un grupo metalizable, cabe citar: las 1-aminobencen-2-bis-
20. -(alquil- o -arilsulfonil)-imidias y sus derivados substituidos en el anillo, por ejemplo la 1-aminobencen-2-bis-(4'-metilbencensulfonil)-imida y los correspondientes compuestos de 4- o 5-cloro, -alcoxilo, -alquilsulfonilo, -ciano, -trifluorometilo o -metilo, que pueden diazoarse, copularse y, en condiciones suavemente alcalinas, saponificarse para
25. formar el correspondiente colorante azoico metalizable de

339611

p-toluen-sulfonilamidobenceno. También pueden usarse las o-alcoxilo inferior-arilaminas que pueden someterse a una metalización desalquilante.

- En calidad de componentes diazoicos de la fórmula II que contienen un substituyente fibrorreactivo Y, los fácilmente asequibles son, por ejemplo: ácido 4- o 5-(2',4'-dicloro-s-triacinil-6'-amino)-, 4- o 5-(2'-cloro-4'-sulfonilamino-s-triacinil-6'-amino)-, 4- o 5-(2',5',6'-tricloropirimidil-(4')-amino)-, 4- o 5-(2',3'-dicloroquinoxalin-6'-carbonilamino)-, 4- o 5-(3',8'-dicloroftalacin-5'-carbonilamino)-, 4- o 5-(2',4'-dicloro-quinazolin-6'- o -7'-carbonilamino)-, 4- o 5-(4',5'-dicloropiracin-6'-on-1'-il)-beta-propilamino)-2-aminobencen-1-sulfónico, 5- o 6-amino-2-cloro- o -2-sulfo-benzotiazol u oxazol, 15. 6-amino-2,4-dicloroquinazolina y asimismo los correspondientes derivados del ácido 4,4'-diaminodifenil-3-sulfónico, o sea los sulfatos de beta-(3- o 4-aminobencensulfonil)-etilo y los compuestos de 3- o 4-amino-(beta-sulfato-alkylsulfamido)-benceno, que pueden tener substituyentes 20. en el anillo, tales como halógeno y grupos de alquilo inferior.

- La copulación de los componentes de la fórmula general IIIa puede producirse por diversos métodos, Se los obtiene, por ejemplo, cuando un aldehído aminocárbónico diazoizable  $O=CH-D-NH_2$  se diazoa y copula con un componente de 25.



339611

- copulación E-H y luego el colorante azoico obtenido se condensa con una arilhidracina de la fórmula  $H-X_{s-1}-A-NH-NH_2$ , para formar la arilhidrazona de la fórmula IIIa; o bien puede primeramente condensarse un aldehído de aminoarilo  $O=CH-D-NH_2$  con una arilhidracina de la fórmula  $H-X_{s-1}-A-NH-NH_2$  y luego diazoarse y copularse con un componente de copulación E-H la aminoarilhidrazona obtenida, para formar la arilhidrazona de la fórmula IIIa. En estas operaciones, D es el radical de un componente diazoico, E es el radical de un componente de copulación, y  $H-X_{s-1}-A$  es el radical de un componente diazoico cuyo compuesto de diazonio no se copula, sino que se reduce por los métodos usuales, por ejemplo con sales de ácido sulfuroso, mientras que se saponifican los ácidos N-sulfónicos formados como intermediarios con ácido mineral fuerte o con estannitos alcalinos, para formar la arilhidracina utilizada antes.
- 5.
- 10.
- 15.

- Arilhidracinas apropiadas de la fórmula  $H-X_{s-1}-A-NH-NH_2$  son, por ejemplo, la 2-hidroxi-5-sulfofenilhidracina, la 2-carboxi-4-sulfofenilhidracina, la 2-carboxi-4-cloro-fenilhidracina, la 2-carboxi-4-nitro-fenilhidracina, la 2-carboxi-4-metoxi-fenilhidracina, la 2-hidroxi-3-metil-5-sulfofenilhidracina, la 2-hidroxi-3,5-disulfofenilhidracina, la 2-hidroxi-5-nitro-fenilhidracina, la 2-hidroxi-5-cloro-fenilhidracina, la 2-hidroxi-5-bromo-fenilhidracina y la 2-carboxi-4-acetilamino-fenilhidracina.
- 20.
- 25.



339611

- Como aldehidos aminoarílicos que sirven para introducir un núcleo D en la molécula del colorante se usan preferentemente los aldehidos aminobenzoicos. Estos se obtienen de aldehidos nitrobenzoicos conocidos, por reducción, en condiciones normales, con hidrógeno activado por catalizadores de níquel, o también por reducción según Béchamp del producto de adición de aldehido nitrobenzoico y bisulfito sódico. Son aptos como materiales de partida el m-aminobenzaldehido, el p-aminobenzaldehido, el 3-amino-4-metilbenzal-
5. dehido, el 3-amino-4-o-6-sulfo-benzaldehido, el 3-amino-
10. -4-clorobenzaldehido, el 3-amino-4-hidroxi-benzaldehido, el 3-amino-6-hidroxi-benzaldehido, el 5-amino-2-clorobenzaldehido, el 3-amino-4-metoxi-benzaldehido, el 4-amino-3-cloro-
- benzaldehido y el 5-amino-3-cloro-benzaldehido. También
15. pueden usarse aminoaldehidos polinucleares y heterocíclicos; por ejemplo, naftaldehidos tales como el 3-hidroxi-naft-2-
- aldehido, el 4-hidroxi-naft-1-aldehido, el 4-hidroxi-6-
- nitro-naft-1-aldehido o el 6-amino-bencimidazol-2-aldehido. Este último se obtiene a partir de 4-acilamino-1,2-diaminoben-
20. ceno por condensación con ácido dicloroacético y saponificación del 2-diclorometil-6-acetamidobencimidazol obtenido. Se usa con ventaja en forma de la sal que se ha aislado con ácidos.

- Los aldehidos aminoarílicos o las hidrazonas
25. aminoarílicas se diazoan en solución de ácido mineral y se



339611

- copulan con cualquier componente de copulación E-H que se desee. Para conseguir colorantes verdes, se los copula preferentemente con los llamados "componentes amarillos" (por ejemplo, con un compuesto aminobencénico que copule en posición para respecto a un grupo amínico), los cuales se usan de preferencia en forma de los ácidos fenilaminometan-sulfónicos, y, después de la copulación, se los saponifica, para formar el compuesto amínico libre, con fenoles que copulan en posición orto o para respecto al grupo hidroxílico (por ejemplo, orto- o para-alquil-fenoles), con arilamidas de ácido acil-acético, con 5-hidroxipirazoles o 5-aminopirazoles, particularmente con 1-fenil-3-metil-5-hidroxi- o 1-fenil-3-metil-5-aminopirazoles que si se quiere pueden estar ulteriormente substituidos, tales como
15. la 1-[3'-(2",3"-dicloroquinoxalin-6-carbonilamino)-fenil]-3-metil-5-pirazolona o la 3-carboxi-5-pirazolona, con dialquil-dihidrorresorcinoles, con anilidas acetoacéticas, tales como el acetoacetil-aminobenceno, el ácido 1-acetoacetil-aminobencen-3-sulfónico o los ácidos 1-acetoacetil-
  20. -amino-4-bromo-bencen-2- o -3-sulfónicos, con malonil-urcas y con 2,4-dihidroxiquinolinas. Sin embargo, para obtener maticos suavizados, se los copula también con naftenos, ácidos naften-sulfónicos, aminonaftalenos y sus ácidos sulfónicos, amino-naftenos y sus ácidos sulfónicos
  25. (por ejemplo, ácido I, ácido H o ácido K) y ácidos acilamido-



= 20 =

339611

-naften-sulfónicos, tales como el ácido 2-beta-clorocrota-  
nilamido-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico, o con 2-hidroxi-3-  
-naftoil-anilidas, por ejemplo el ácido 1-(2'-hidroxi-3'-  
-naftoilamido)-bencen-4'-sulfónico.

5. Los colorantes obtenidos a partir de aldehidos aminoarílicos diazoados se condensan con aril-hidracinas  $H-X_{s-1}-A-NH-NH_2$ , para formar la hidrazona de la fórmula IIIa. Las hidracinas  $H-X_{s-1}-A-NH-NH_2$  pueden derivarse de aminas aromáticas de la serie bencónica y la serie naftalénica que tengan los substituyentes cíclicos usuales en los componentes diazoicos, substituyentes que no alargan el sistema de resonancia de un colorante; en especial, halógeno (por ejemplo, cloro o bromo), alquilo inferior, alcóxilo inferior, nitro, alquilo inferior-sulfonilo, alcancilamino inferior o grupos de ácido sulfónico. Dichas aminas, en particular, pueden estar substituidas por o-carboxílo y o-hidroxilo.
- 10.
- 15.

- La condensación para formar la hidrazona IIIa se lleva a cabo con mucha facilidad, si se quiere por calentamiento en solución acuosa u orgánica. Los colorantes obtenidos de las hidrazonas aminoarílicas diazoadas forman directamente las hidrazonas de la fórmula IIIa.
- 20.

- Los compuestos de la fórmula IIIa se obtienen también copulando un aldehido hidroxiarílico o un aldehido aminoarílico que sean capaces de copular con el compuesto de
- 25.



339611

diazonio de una amina  $E-NH_2$ , acilando, si se desea, el grupo amínico y condensando luego el colorante azoico obtenido con una arilhidracina de la fórmula  $H-X_{s-1}-A-NH-NH_2$ , para formar la aril-hidrazona de la fórmula IIIa. E es aquí

5. el radical de un componente diazoico, y D es el radical de un componente de copulación.

En calidad <sup>de</sup>hidroxi- o amino-arilaldehidos capaces de copularse, son aptos el 3-bromo-5-amino-benzaldehido, el aldehido 3-aminobenzoico, el aldehido salicílico,

10. el aldehido resorcílico, el aldehido 4-hidroxi-benzoico, los aldehidos acetoacetilamínicos obtenidos a partir de aldehido aminobenzoicos y dicetenos, por ejemplo 3- o 4-acetoacetilamino-benzaldehido, 2- o 4-sulfo-5-acetoacetilamino-benzaldehido, 2- o 4-cloro-, 2,4-dicloro-, 2-bromo-,  
15. 4-etoxi-, 2-metoxi- y 4-etil-5-acetoacetilamino-benzaldehido, asi como los aldehidos hidroxi- o amino-pirazolilbenzoicos obtenidos a partir de compuestos diazónicos de aldehidos aminobenzoicos por medio de reducción con sulfito a compuestos de hidracina y condensación de estos últimos con ésteres  
20. alquílicos de ácido acetilacético o con cianoacetona.

En calidad de componentes diazoicos de una amina  $E-NH_2$ , se utilizan, como es natural, los compuestos definidos en la fórmula II o los correspondientes compuestos de diazonio.

25. Para producir colorantes metalizables, se copulan



339611

compuestos diazoamínicos provistos de grupos metalizables con componentes de copulación que copulan en posición adyacente a los grupos metalizables.

5. Si R en componentes de copulación de la fórmula general IIIa representa un sustituyente reemplazable por copulación azoica, es entonces el grupo formílico o carboxílico o un sustituyente que puede ser convertido en grupo carboxílico, tal como un grupo ciano, de éster de ácido carboxílico o de amida de ácido carboxílico.
10. Dichos componentes de copulación en los que R es un sustituyente reemplazable distinto de hidrógeno se obtienen, por ejemplo, copulando un compuesto diazónico de una amina de la fórmula  $H-X_{s-1}-A-NH_2$  con un compuesto amínico o nitroaril-metilónico o -metínico que, al terminarse la copulación, contenga
15. todavía un grupo carboxílico (o un sustituyente que pueda ser convertido en grupo carboxílico) en el átomo de carbono metínico, por ejemplo con un éster de ácido amino- o nitro-fenilformilacético, y reduciendo luego, si se quiere, el colorante nitroazoico obtenido al correspondiente colorante
20. aminoazoico, diazando éste, copulándole con un componente de copulación E-H y, si es preciso, efectuando luego la conversión de un sustituyente que pueda ser convertido en grupo carboxílico.

25. La copulación del compuesto diazónico de las aminas de la fórmula II  $H-X'_{t-1}-B-NH_2$  con las hidrazonas



339611

- de la fórmula IIIa, para formar formazanos de la fórmula IV, se lleva a cabo por métodos conocidos, con ventaja en presencia de un agente introductor de metal (por ejemplo, agentes que introduzcan calcio, magnesio, zinc o cobre), de preferencia en medio débilmente ácido hasta débilmente alcalino y a temperatura de 0° a unos 40°C. Si se utilizan metales alcalinotérreos, se los puede reemplazar con mucha facilidad por un metal pesado Me procedente del complejo formazánico formado, por ejemplo, mediante simple calentamiento en una solución acuosa u orgánica que contenga la sal de metal pesado.
- 5.
- 10.

- En calidad de agentes introductores de un metal pesado Me con los cuales se convierten por métodos conocidos los compuestos formazánicos de la fórmula IV desprovistos de metal en sus complejos de metal pesado de la fórmula I, se utilizan las sales usuales, simples o complejas, y con ventaja solubles en agua, de metales pesados de los números atómicos 24 a 30 con ácidos orgánicos o inorgánicos. Como tales se significan aquí las sales solubles en agua de cromo, cobalto, níquel, zinc, manganeso y, principalmente, cobre con ácidos minerales o ácidos grasos inferiores; por ejemplo, el sulfato de cobre o el acetato de cobre. Las sales de metal pesado y ácidos minerales se utilizan con ventaja en presencia de un agente amortiguador de los ácidos minerales. Agentes de este tipo son, en particular, los hidróxidos alcalino, carbonatos alcalinos o sales alcalinometálicas de
- 15.
- 20.
- 25.



339611

- ácidos grasos inferiores, tales como los acetatos alcalinos, o las sales alcalinometálicas de ácidos oxigenados polibásicos de fósforo, o bases amónicas o de nitrógeno terciario, tales como las bases de piridina. Si se quiere, pueden usarse también las sales complejas de estos metales, con lo cual los grupos ligados en enlace complejo puede estar contenidos en el producto final. El agente introductor de metal pesado se usa en cantidades a lo menos equimoleculares, de modo que esté presente a lo menos un átomo de metal pesado por mol de colorante. De ordinario, la metalización se efectúa a la temperatura ambiente; sin embargo, con frecuencia se necesita ligero calentamiento, por ejemplo a unos 80°C. Sin agente formador de complejo, la metalización se lleva a cabo ventajosamente a pH de 4 a 8; mientras que en presencia de agentes formadores de complejo, tales como el ácido tartárico o el ácido cítrico, es preferible actuar con pH entre 8 y 14 aproximadamente.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Los colorantes azoicos formazánicos provistos de metal pesado que se obtienen conforme a este invento se acaban y aíslan por los métodos usuales. En algunos casos, los productos brutos se purifican disolviéndolos y recristalizándolos.
- 20.

- Colorantes azoicos formazánicos con metal pesado y fibrorreactivos, conformes a este invento, de fácil asequibilidad, particularmente valiosos y que se distinguen por
- 25.



339611

buenas propiedades tintóreas son los colorantes azoicos formazánicos de la fórmula I en los que  $n$  es 2 o 3 y que contienen de 2 a 5 grupos de ácidos sulfónico. En la clase preferida de colorantes fibrorreactivos de la fórmula I,

5. Me es cobre, A, B y D son radicales de la serie bencénica, E es un radical de la serie bencénica, pirazólica o acetoacético-fenilamídica, X es el grupo COO y X' es -O-, siendo posible que uno de los radicales A, B o E contenga el grupo reactivo Y, ligado si se quiere por medio de un grupo amínico.
- 10.

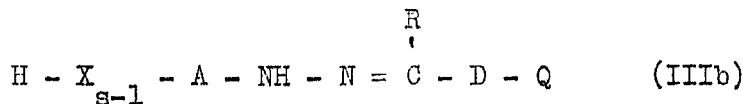
Estos colorantes reactivos, particularmente interesantes, se obtienen, por ejemplo, usando los componentes de partida mencionados antes con substituyentes reactivos o por reacción subsiguiente de colorantes que contengan

15. grupos amínicos acilables con agentes acilantes que introduzcan radicales reactivos, por ejemplo con poli-N-heterociclos que contengan varios átomos móviles de cloro, con cloruros de ácido carboxílico que contengan anillos halogen-poliacínicos, con haluros de ácidos carboxílico que contengan cloro móvil, etc.
- 20.

Una modificación del procedimiento según este invento para la producción de nuevos colorantes azoicos formazánicos de la fórmula I provistos de metal pesado consiste en copular el compuesto diazoico de una amina de la

25. fórmula II con un componente de copulación de la fórmula gene-

339611

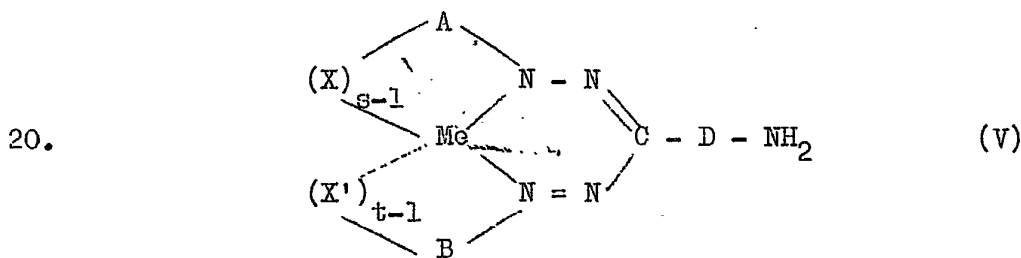


en la que

5. R representa hidrógeno o un sustituyente que puede ser reemplazado por copulación azoica y
- Q representa un grupo amínico diazizable o un sustituyente que puede ser convertido en un grupo amínico diazizable,

10. en tanto que H-X' y H-X, en las fórmulas II y IIIb representan grupos metalizables o sustituyentes que pueden ser convertidos en grupos metalizables,

- para formar un colorante formazánico, hacer reaccionar éste, simultánea o consecutivamente, con agentes que introduzcan metal pesado Me, convertir Q, si es preciso, en el compuesto amínico primario, diazoar este último y copular el compuesto diazónico del colorante aminoforzánico de la fórmula general V
- 15.



339611



en la que los símbolos A, B, D, Me, X, X',  
s y t tienen el significado expuesto en la  
fórmula I,

con un componente de copulación E-H, para formar un

- 5. colorante azoico formazánico de la fórmula general I, eligiendo los componentes II y IIIb de modo que A, B y E, juntos, contengan a lo sumo 2 Y, mientras que A, B, D y E, juntos, contienen a lo sumo 5 Z como substituyentes.

- 10. Es sorprendente que los compuestos de la fórmula V puedan diazocarse (por ejemplo, en medio de ácido clorhídrico fuerte) sin descomposición de un complejo de metal pesado.

Las aminas de la fórmula II aptas para esta modificación del invento se han descrito en el primer procedimiento.

- 15. Los componentes de copulación de la fórmula general IIIb pueden producirse por diversos métodos. Se los obtiene, por ejemplo, condensando un aldehído aminoarílico de la fórmula 
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H} - \text{C} - \text{D} - \text{Q} \end{array}$$
 con una aril-hidracina

- 20. de la fórmula  $\text{H-X}_{s-1}\text{-A-NH-NH}_2$ , para formar la aril-hidrazona de la fórmula IIIb; o condensando un compuesto Q-D-metilónico o Q-D-metilónico con un compuesto diazónico de una amina de la fórmula  $\text{H-X}_{s-1}\text{-A-NH}_2$  y saponificando luego, si se quiere, un grupo de ácido carboxílico substituido, para convertirlo en el grupo carboxílico.

- 25. D significa en este procedimiento un componente



339611

5. diazoico; se aplican aqui las observaciones que se han hecho antes respecto a D como componente diazoico. De preferencia, D es un radical fenilénico, si se quiere sulfonado, o también un radical naftilénico, si se quiere sulfonado.

10. Q, en el significado de un substituyente que puede ser convertido en un grupo amínico primario diazable, significa principalmente el grupo nitro o un grupo acilamínico que puede ser convertido por reducción o saponificación en el grupo amínico diazable.

Como componente de copulación E-H se utilizan, naturalmente, los compuestos que se han descrito en el primer procedimiento.

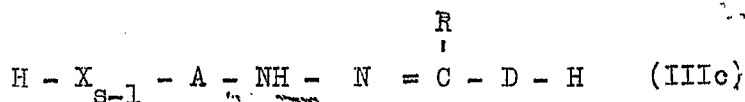
15. Las observaciones hechas en la descripción del primer procedimiento se aplican también a la copulación y la metalización para formar el colorante aminoformazánico de la fórmula general V. La diazoación del colorante aminoformazánico y la copulación con un componente copulante E-H para formar el colorante azoico formazánico de la fórmula general I se llevan a cabo por los métodos ordinarios de diazoación y copulación.

25. Otra modificación del procedimiento según este invento para la producción de nuevos colorantes azoicos formazánicos provistos de metal pesado consiste en copular dos equivalentes de compuestos diazoicos de aminas de la

339611



fórmula II con un componente de copulación de la fórmula IIIc



donde

- 5. R representa hidrógeno o un sustituyente que puede ser reemplazado por copulación azoica y
- D representa el radical de un componente de copulación, mientras que
- H-X y H-X' representan grupos metalizables o sustituyentes que pueden ser convertidos en grupos metalizables y
- 10. A y B, juntos, contienen a lo sumo 2 Y, en tanto que A, B y D, juntos, contienen 5 Z como sustituyente, para formar un colorante de la fórmula IV en el que H-X'<sub>t-1</sub>-B puede ser idéntico a E, en tanto que los otros símbolos tienen el significado que se ha expuesto antes, y hacer reaccionar,
- 15. simultáneamente o consecutivamente, el colorante de la fórmula IV con agentes que introduzcan metal pesado Me, para formar un colorante azoico formazánico de la fórmula general I en el que H-X'<sub>t-1</sub>-B puede ser idéntico a E.

20. Aminas de la fórmula II aptas para esta modalidad del invento son las que se han descrito en el primer procedimiento.

Los componentes de copulación de la fórmula general IIIc pueden producirse por diversos métodos. Se los obtiene, por ejemplo, condensando un aldehído arílico de la

25. fórmula  $H - \overset{O}{\underset{||}{C}} - D - H$  con una aril-hidracina de la



339611

- fórmula  $H-X_{s-1}-A-NH-NH_2$ , para formar la aril-hidrazona de la fórmula IIIc, o copulando un compuesto H-D-metínico o H-D-metilénico con un compuesto diazónico de una amina de la fórmula  $H-X_{s-1}-A-NH_2$  y saponificando luego, si se quiere, un grupo ácido carboxílico substituído, para convertirlo en el grupo carboxílico.
- 5.

- En este procedimiento, D representa un componente de copulación; se aplican aquí las observaciones que se han hecho antes respecto a D como componente de copulación. En el caso más sencillo, D puede ser un radical aminofenílico o hidroxifenílico, por ejemplo un radical 3-amino-1-fenílico, 2-hidroxi-1-fenílico o 2,4-dihidroxi-1-fenílico.
- 10.

- Las condiciones expuestas en la descripción del primer procedimiento se aplican a la copulación y la metalización para formar el colorante azoico formazánico de la fórmula general I.
- 15.

- Los colorantes azoicos formazánicos provistos de metal pesado, de gran intensidad de color y, en algunos casos, de matices puros, que se obtienen conforme a este invento pueden usarse para teñir y estampar materiales textiles y plásticos de todos los tipos en tonos verdes, oliváceos, grises, castaños, de color resina o violados. Especialmente los matices verdes y oliváceos igualan en pureza y/o brillantez a los de los colorantes antraquinónicos verdes u oliváceos y tienen muy buenas propiedades de solidez. En particu-
- 20.
- 25.



339611

lar, son muy resistentes a la luz, lo que unicamente se halla en los colorantes formazánicos verdes u oliváceos. Los colorantes azoicos formazánicos conformes a este invento que no contienen grupos hidrosolubilizantes, y especialmente

5. los que carecen también de grupos fibrorreactivos, son útiles para teñir plásticos de todos los tipos, tales como lacas, barnices o masas para hilatura hechas de acetilcelulosa o poliamidas sintéticas.

- Los colorantes azoicos formazánicos provistos de
10. metal pesado y conformes a este invento que contienen grupos hidrosolubilizantes, tales como grupos de ácido carboxílico o fosfónico y/o, principalmente, grupos de ácido sulfónico y que carecen de grupos fibrorreactivos o contienen de uno a dos grupos fibrorreactivos son pólvos oscuros que, en
15. forma de sus sales alcalinometálicas, tienen muy buena solubilidad en agua. Resultan útiles para teñir y estampar cuero, papel y material fibroso, en particular material fibroso de polipéptidos naturales o sintéticos, tal como lana, seda, nylon y fibras de poliuretano. Los colorantes
20. de este invento que contienen un grupo de ácido sulfónico, un grupo de alquilsulfonilo inferior o un grupo de sulfamoilo tienen muy buena afinidad para la lana y los materiales fibrosos de comportamiento tintóreo semejante a ella y prenden prácticamente por completo a dichos materiales aún
25. en baño neutro hasta ligeramente ácido. La solubilidad en



339611

el agua de tales colorantes puede aumentarse con la mezcla de agentes dispersantes o humectantes anionactivos e ionógenos o de diluentes.

- Para teñir material fibroso de proteínas, los
5. nuevos colorantes se usan con ventaja en un ácido débil, por ejemplo en baño débil de ácido acético. Con frecuencia está indicada la adición de compuestos que contengan nitrógeno básico, por ejemplo compuestos amónicos policuaternarios. Cuando se usan colorantes formazánicos que contienen
10. agrupaciones fibrorreactivos, la tintura se trata luego ventajosamente con agentes aceptores de ácido, tales como amoníaco o hexametilentetramina.

- Los colorantes azoicos formazánicos reactivos conformes a este invento que contienen de 2 a 5 grupos de
15. ácido sulfónico por molécula tienen, especialmente en forma de sus sales de metal alcalino, muy buena solubilidad en agua, por cuanto sus materiales de partida están elegidos de modo que los colorantes contengan a lo menos de 2 a 5 grupos de ácido sulfónico en los radicales A, B, D y E. Estos
20. colorantes son particularmente aptos para teñir y estampar material celulósico natural y regenerado, tal como fibra de hebra, yute, ramió, cáñamo y, sobre todo, algodón.

- Estos materiales se tiñen con los colorantes del invento por métodos conocidos. Por ejemplo, el material de
25. celulosa se impregna o estampa a temperatura baja (por ejem-



- plo, de 20° a 50°C) con la solución de colorante, si se quiere espesada, y luego se fija el colorante por tratamiento con agentes aceptores de ácido. Ejemplos de tales agentes aceptores son el carbonato sódico, el carbonato potásico, el fosfato disódico y trisódico, la solución de hidróxido sódico y, a temperaturas superiores a 50°C, también el bicarbonato potásico o sódico. En lugar de someter los materiales impregnados a un tratamiento ulterior alcalino, en muchos casos puede añadirse el agente aceptor de ácido
5. (de preferencia, en forma de carbonatos alcalinos) a los baños de impregnación o a las pastas de estampación y desarrollarse luego el tinte por calentamiento o vaporización durante breve tiempo a temperaturas de más de 100° a 160°C o por almacenamiento a la temperatura ambiente durante
10. tiempo más prolongado. En este procedimiento es ventajosa la adición de agentes hidrotrópicos a las pastas de estampación y a los baños de impregnación; por ejemplo, la adición de urea en cantidades de 10 a 200 g por litro de baño colorante o de pasta.
- 15.
20. De preferencia, el material de celulosa se tinte con los colorantes fibrorreactivos de este invento por el procedimiento agotante, es decir, introduciendo el material de celulosa que se ha de teñir, en una proporción abundante de líquido a gónoro, en un baño tintóreo de temperatura ligeramente elevada, que contiene un agente aceptor de ácido y,
- 25.

339611



si se quiere, también sales neutras tales como cloruro sódico o sulfato sódico; calentando luego gradualmente el baño tintórico hasta temperaturas de 40° a 100°C, y completando la operación tintórica a esta temperatura. Si se desea, 5. las sales neutras que aceleran la absorción del colorante pueden añadirse al baño únicamente después que éste ha alcanzado la temperatura eficaz de teñido.

Los nuevos colorantes reactivos se adhieren químicamente a la fibra por obra del tratamiento con agentes aceptores de ácido. Después de enjabonada para eliminar el colorante no fijado, las tinturas de celulosa resultantes tienen excelente solidez a la mojadura. A pesar de la mayor substantividad sobre el substrato que tienen los colorantes de acuerdo con este invento, el colorante no fijado puede quitarse mediante lavado con mucha facilidad y por completo. Este es uno de los requisitos previos esenciales para las buenas propiedades de solidez a la humedad de las tinturas de celulosa logradas con colorante reactivos. 10. 15.

Los colorantes conformes a este invento se distinguen por su gran intensidad de colorido y, en algunos casos por sus maticos puros. Las tinturas intensamente coloreadas que se obtienen sobre fibras de polipéptidos y de celulosa con los colorantes hidrófilos de este invento son de tono pasa, castaño, violado, gris, oliváceo hasta verde puro. Se distinguen en particular por muy buena solidez a la luz y 20. 25.



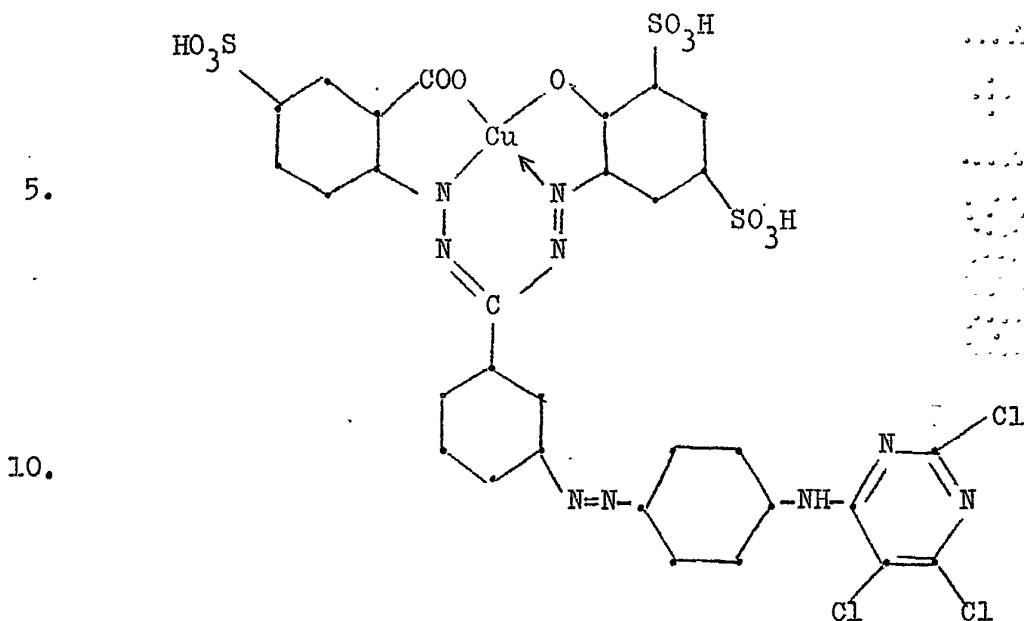
339611

- al frote y por excelentes propiedades de resistencia a la humedad, tales como buena solidez al lavado, a los álcalis, al enfurtimiento y al sudor. Además, las tinturas son uniformes y tiene una estabilidad inesperadamente grande frente a la ebullición. Asimismo, la cantidad de colorante reactivo conforme a este invento que se fija a la fibra es grande, el colorante no fijado se quita por lavado con facilidad y las tinturas son estables frente a los acabados usuales de resina sintética.
- 5.
10. Otros detalles pueden verse en los Ejemplos que siguen. Las temperaturas están expresadas en grados centígrados.



# 339611

EJEMPLO 1



15. 53,3 g de la aril-hidrazona obtenida por condensación de 2-carboxi-4-sulfofenil-hidracina con ácido 3'-formilazobencen-4-aminometansulfónico se disuelven con reacción neutra en 500 cc de agua y se añaden 30 g de bicarbonato sódico. En esta solución se vierten a 20-25°, en el curso de una hora, la solución diazoica obtenida por diazoación de

20. 26,9 g de ácido 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico, y asimismo 100 cc de una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre. Tan pronto como queda terminada la copulación,



339611

- se eleva la temperatura a 50-55° y se añade a la solución del colorante complejo de cobre que se ha formado una solución acuosa concentrada de hidróxido sódico, hasta que la concentración es del 5%. Para saponificar el grupo de ácido aminometansulfónico, se agita la mezcla durante 3 horas a 50-55° y luego se precipita por adición de cloruro sódico el colorante azoico aminoformazánico formado, se le separa por filtración y se le lava con solución de cloruro sódico. Se disuelve el residuo del filtro en 500 cc de agua caliente a 60-65° y se añaden 21,8 g de tetracloropirimidina. Luego se agita la mezcla reaccional a 60-65° durante 4 a 8 horas, mientras se mantiene el pH a 6,5 - 7,0 por adición de una solución de carbonato sódico al 20%. Se precipita con cloruro sódico el colorante reactivo obtenido, de la fórmula indicada al principio, se le separa por filtración, se le lava con solución de cloruro sódico y se le seca en vacío a 80°.
- 5.
- 10.
- 15.

- Este colorante es un polvo negro que se disuelve en agua dando coloración verde oscura. Tíñe las fibras de algodón y de celulosa regenerada, en baño abundante y en presencia de carbonato sódico como agente aceptor de ácido, con matices de verde oscuro. Después de 10 minutos de tratamiento con solución jabonosa caliente, las tinturas verdes resultan muy sólida a la humedad y a la luz.
- 20.
- 25.



339611

Si se añade la solución diazoica sola, sin solución de sulfato de cobre, y se efectúa la reacción copuladora a pH de 11 a 13 aproximadamente, se forma formazano exento de metal, análogo al de la fórmula

5. anterior, el cual puede precipitarse por salificación y separarse por filtración.

Seguidamente se le puede cuprificar en solución acuosa.

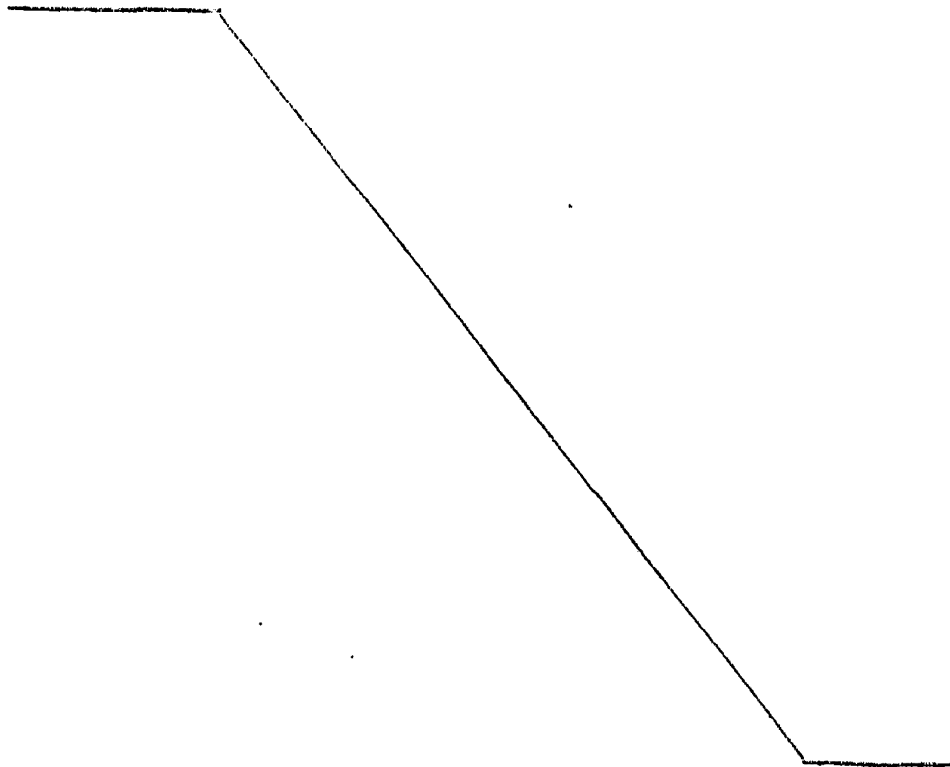
10. Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si, en lugar del componente diazoico utilizado en este Ejemplo, se emplean cantidades equivalentes de uno de los compuestos diazoicos reseñados en la columna II de la Tabla I que sigue, si, en lugar de la aril-hidrazona utilizada, se emplean cantidades equivalentes de una de las hidrazonas reseñadas en las columnas III y IV de la Tabla I que sigue y si, en lugar del formador de complejo metálico o del agente acilante, se usan los componentes indicados en las columnas V o VI, mientras se sigue en lo demás el procedimiento que se ha expuesto en el Ejemplo. La columna VII indica el color de las tinturas obtenidas sobre fibras de celulosa con los correspondientes colorantes azoicos formazánicos.
- 15.
- 20.

Se obtiene el mismo colorante, si la hidrazona preparada por copulación de ácido 1-amino-2-carboxibenceno-4-sulfónico, diazoado, con acetato de etil-3-(4'-aminofe-



339611

5. nilazo)-formilo y saponificación de la agrupación de éster se copula con ácido l-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico, diazoado, en presencia de 1 equivalente de sulfato de cobre y el intermediario se condensa con 2,4,5,6-tetracloropirimidina de la manera que se ha descrito en el Ejemplo que antecede.





339611

TABLA 1

Nº	componente diazoico	hidrazona a base de		metal formador del complejo	agente acilante	matiz sobre la celulosa
		componente hidracinico	componente aldehídico			
5. 2				Cu		verde
3				Cu		"
10. 4				Cu		"
15. 5				Cu		"
20. 6		<i>id.</i>		Cu		"
25. 7				Cu		"



339611

Continuación (Tabla 1)

Nº	componente diazoico	componente hidracínico	hidrazona a base de componente aldehídico	metal formador de complejo	agente acilante	matiz sobre la celulosa
5.				Cu		verde
9	id.	id.		Cu		"
10.	id.	id.		Cu		"
15.	id.	id.		Ni		castaño
20.	id.			Co		verde
13		id.		Cr.		"
25.				Cu	Cl-CO-CH2-Cl	"



339611

continuación (Tabla 1)

Nº	componente diazoico	hidrazona a base de componente hidracínico	componente aldehídico	metal formador de complejo	agente acilante	matiz sobre la celulosa
5.				Cu		verde
16				Cu		"
10.			id.	Cu		"
15.			id.	Cu		"
20.			id.	Cu		"
20				Cu		"
25.		id.		Cu		verde olivaceo



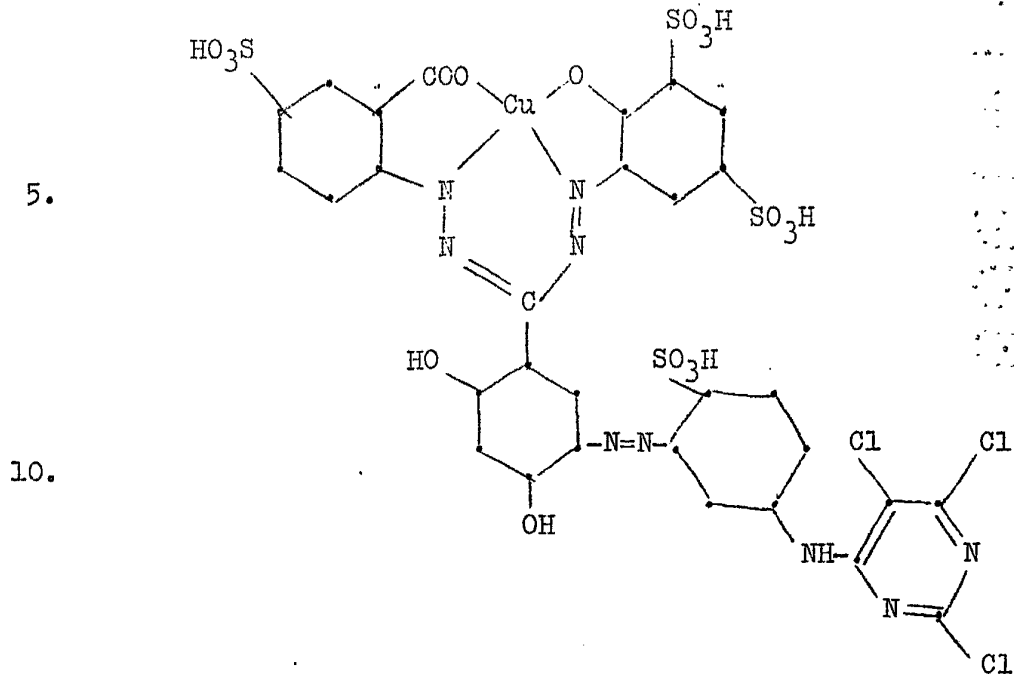
continuación (Tabla 1)

339611

Nº	componen te diazoi zo	hidrazona a base de componen te hidracíni co	aldehydico	metal forma dor de comple jo	agente acilan te	matiz sobre la ce lulosa
22				Cu		verde oliva ceo
5. 23		id.		Ni		casta ño
10. 24	id.			Co		verde
25				Cr		"
15. 26				Cu	Cl-CO-CH2Cl	"
20. 27				Cu	CH3-C=CH-CO-Cl Cl	"
28				Cu		"
25. 29				Cu		"
30				Cu		"



EJEMPLO 31



15. Se disuclven en 650 cc de agua 35,2 g de la aril-hidrazona obtenida por condensación de ácido 2-carboxifenil-hidracin-4-sulfónico con aldehyde 2,4-dihidroxi-benzoico. En esta solución se vierte en el curso de una hora, a temperatura de 0° a 5° y mientras se mantiene el

20. pH a 6-7 por adición de solución acuosa de carbonato sódico, la solución diazoica obtenida diazoando 23,0 g de ácido l-amino-3-acetilaminobencen-6-sulfónico. Después de agitar

339611



- durante una hora a temperatura de 0° a 5°, la copulación queda terminada. En la solución del colorante azoico obtenida se vierten la solución diazoica formada diazoando 26,9 g de ácido 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico y también 100 cc de una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre, realizando la adición en el curso de una hora y mientras se mantiene el pH a 5,5-6,5 por adición de una solución acuosa de carbonato sódico. Tan pronto como se termina la copulación, se precipita con cloruro sódico el colorante complejo de cobre, se le separa por filtración y se le lava con solución de cloruro sódico. El residuo del filtro se añade a 500 cc de una solución acuosa al 10% de hidróxido sódico y se agita la mezcla a 90-100° durante 5 horas. Luego se ajusta el pH de la solución a 6,0 con ácido clorhídrico, se añaden a esta solución, a 50-60°, 21,8 g de tetracloropirimidina y se mantiene la temperatura a 60-65° y el pH a 6,0-6,5 por adición de solución de carbonato sódico al 20%, hasta que ya no se perciben más grupos amínicos libres. Se precipita con cloruro potásico el colorante reactivo de la fórmula indicada al principio, se le separa por filtración, se le lava con solución de cloruro potásico y se le seca en vacío a 80°. Es un polvo oscuro, que se disuelve en agua dando coloración azul oscura. Tíñe las fibras de celulosa con matices de un gris azulado que, después de enjabonamiento durante 10
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



minutos, muestran muy buenas propiedades de solidez a la luz y a la humedad.

El colorante de la fórmula anterior se obtiene también del modo siguiente: se suspenden en 800 cc de agua

5. 37,9 g del colorante monoazoico producido por copulación de ácido 1-amino-3-acetilaminobenzeno-6-sulfónico, diazoado, con aldehído 2,4-dihidroxi-benzoico. Después de añadir 34,4 g de ácido 2-hidracino-5-sulfobenzoico, se agita la mezcla reaccional por otras 12 horas a 40-45° y con pH de
10. 4,5 a 5,5. La hidrazona así producida se hace reaccionar, de la manera que se ha descrito antes, con ácido 1-amino-2-hidroxibenzeno-3,5-disulfónico, diazoado, y con sulfato de cobre, para formar el colorante complejo de cobre, que luego se saponifica también de la manera que se ha descrito
15. antes y se condensa con tetracloropirimidina.

- Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si, en vez de los componentes utilizados en este Ejemplo, se emplean cantidades equivalentes de los componentes indicados en la Tabla 2 que sigue y se procede en lo demás tal como
20. se ha descrito en el Ejemplo. La última columna de la Tabla indica los maticos de las tinturas obtenidas sobre fibras de celulosa con los correspondientes colorantes azoicos formazánicos.



5.

10.

15.

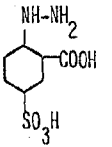
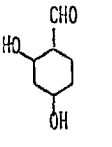
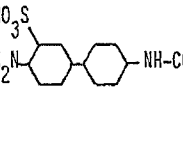
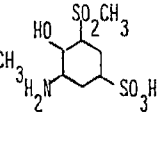
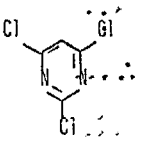
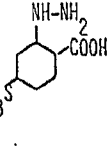
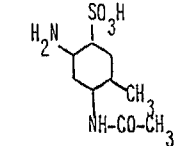
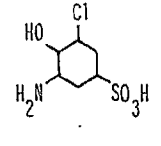
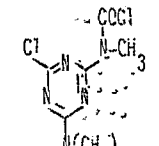
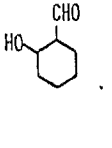
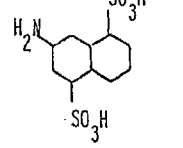
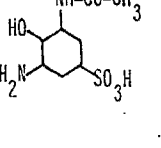
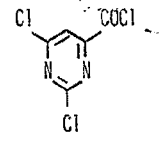
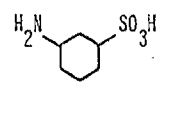
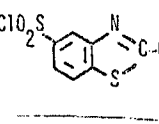
20.

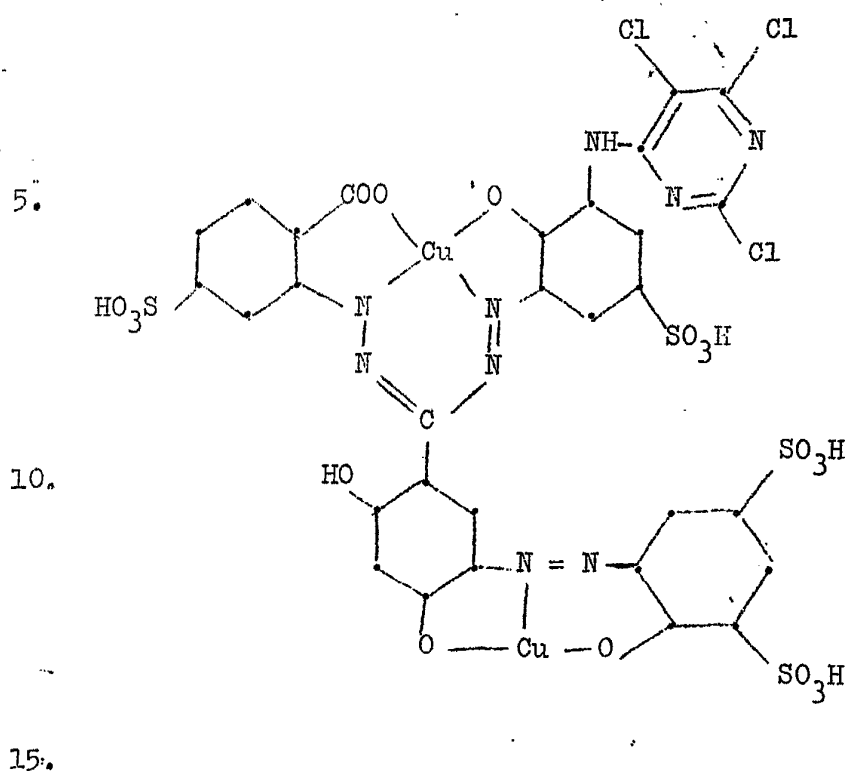
Nº	hidrazona a base componen te hidra cínico	a base componen te aldehi dico	primer componen te diazoico	segundo componen te diazoico	metal forma dor de comple jo	agente acilante	matiz sobre la celu-losa
32					Cu		gris azula do
33	id.			id.	Cu		gris
34	id.	id.		id.	Cu		"
35	id.	id.			Ni		pasa
36	id.				Cu		gris
37					Cu		"
38		id.			Cu		"
39				id.	Cu		"
40	id.	id.		id.	Cu		"



339611

continuación (Tabla 2)

Nº	hidrazona a base de componen te hidra- cínico   componen te alde- hídico		primer componen te diazoi- co	segundo componen te dia- zoico	metal forma dor de comple- jo	agente acilante	matiz sobre la celu- losa
41					Cu		gris
5. 42		id.			Cu		"
10. 43	id.				Ni		pasa
44	id.	id.		id.	Cu		gris

EJEMPLO 45

Se disuelven en 650 cc de agua 35,2 g de la aril-hidrazona obtenida por condensación de ácido 2-carboxifenil-hidracin-5-sulfónico con aldehido 2,4-dihidroxibenzoico. En esta solución se vierte en el curso de una hora y a temperatura de 0° a 5° la solución diazoica obtenida diazoando 26,9 g de ácido 1-amino-2-hidroxibenceno-3,5-disulfónico, mientras se mantiene el pH de la solución a 7,5-8,5 por adición de solución de carbonato sódico al



- 20%. Tan pronto como se ha terminado la copulación, se precipita por adición de cloruro sódico el colorante azúico formado, se le separa por filtración y se le lava con cloruro sódico. Luego se añade el residuo del filtro a 600 cc.
5. de agua y se vierten en la mezcla 200 cc de una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre mientras se mantiene el pH a 4,0-4,5 por adición de solución de carbonato sódico. Al cabo de 30 minutos se vierte en esta mezcla, dentro de media hora y a pH de 5,5-6,5, la solución diazoica obtenida por diazoación de 24,6 g de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobenzo-5-sulfónico. Terminada la copulación, se precipita por adición de cloruro sódico el colorante azoico formazánico formado y se le lava con solución de cloruro sódico. Se añade el residuo de filtro a 300 cc de
10. una solución acuosa al 7,5% de hidróxido sódico y la solución obtenida se agita durante 5 horas a 95-100°. Después de enfriar hasta 60°, ajustar el pH de la solución a 6,0 con ácido clorhídrico y añadir 21,8 g de tetracloropirimidina, se agita la mezcla 60-65° mientras se mantiene el pH a
15. 6,0-6,5 por adición a gotas de solución de carbonato sódico al 20%. Cuando ya no se advierten más grupos amínicos libres, se precipita por adición de cloruro sódico el colorante reactivo obtenido, de la fórmula indicada al principio, y se le seca a 80°. Es un polvo de color castaño oscuro.
20. En presencia de agentes aceptores de ácido, tiñe las fibras
- 25.

339611



de celulosa con maticos castaños, que, después de enjabonamiento durante 10 minutos, presentan propiedades muy buenas de resistencia a la humedad y a la luz.

5. El colorante de la fórmula anterior se obtiene también así:

Se añaden 30 g de acetato sódico y 50 g de sulfato de cobre a una solución de 63,2 g de aril-hidrazona en 600 cc de agua. La aril-hidrazona se obtiene por condensación de ácido 2-carboxifenil-hidracin-5-sulfónico con aldehído.

10. 2,4-dihidroxi-5-(2'-hidroxi-3',5'-disulfófenilazo)-benzoico

Se prepara una solución diazoica por diazoación de 24,6 g de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobencen-5-sulfónico y se ajusta su pH a 4,5 con hidróxido sódico acuoso. Tan pronto como se ha disuelto por completo la mezcla de aril-

15. -hidrazona, acetato sódico y sulfato de cobre, se añaden a ella esta solución diazoica, a 15-20° y en el curso de 15 minutos. Se agita la mezcla reaccional durante 2 horas a

20. 15-20° y ph 7,0 y luego se precipita el colorante por adición de cloruro potásico y cloruro sódico y se le separa por filtración. La saponificación del grupo acetílico, la condensación con tetracloropirimidina y el aislamiento del colorante de la fórmula anterior se efectúan tal como se ha descrito antes.

Se obtienen colorantes de propiedades semejantes

339611



si, en lugar de los componentes utilizados en este Ejemplo, se emplean cantidades equivalentes de los componentes indicados en la Tabla 3 que sigue y se procede en lo demás, tal como se ha descrito en el Ejemplo. La última columna de la

5. Tabla indica los matices obtenidos sobre las fibras de celulosa con los correspondientes colorantes azoicos formazánicos.

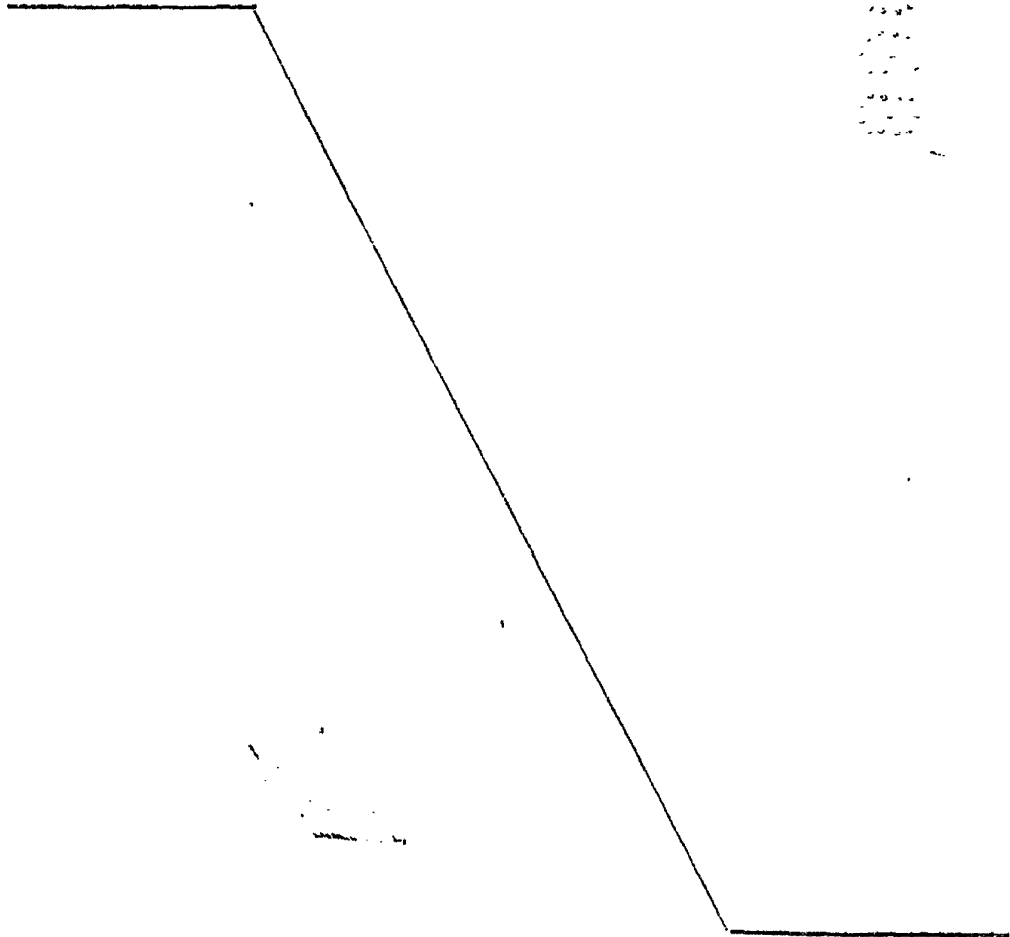


TABLA 3

339611



5.

10.

15.

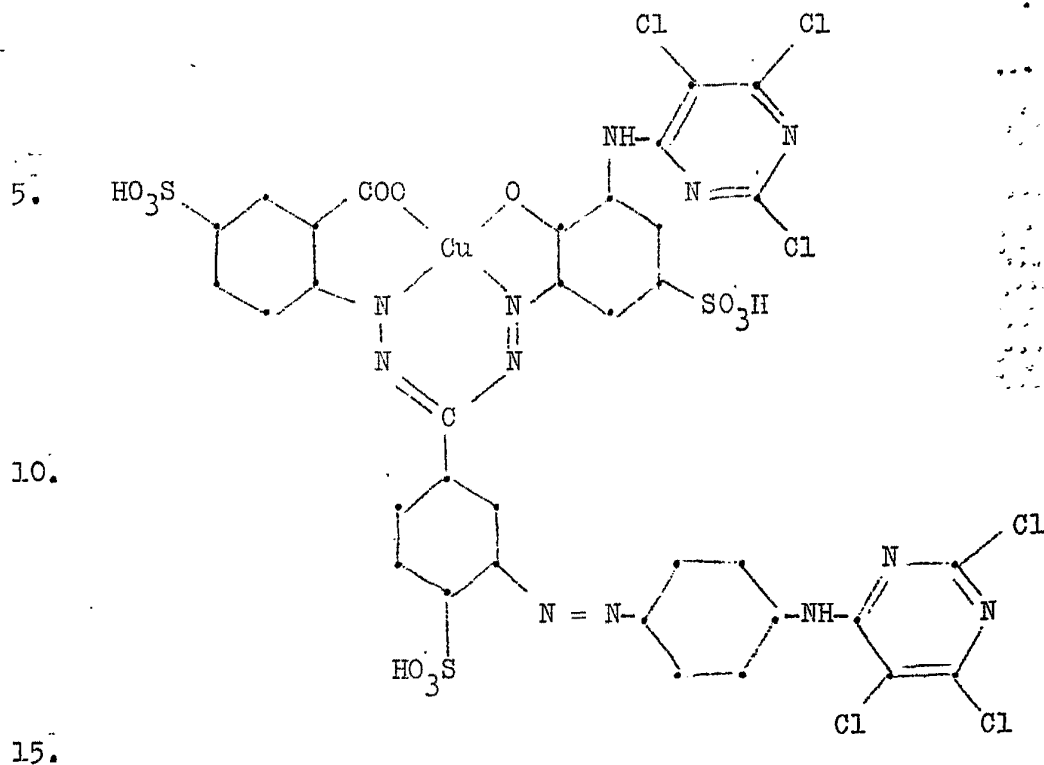
20.

Nº	hidrazona componen te hidra cinino	a base de componen te aldehí dico	primer componen te diazoi co	segundo componen te diazoi co	metal forma dor de com- plejo	agente acilante	matiz sobre la celu losa
46					Cu		casta ño
47				id.	Cu		pasa
48			id.	id.	Cu		"
49					Cu		casta ño
50		id.			Cu		"
51	id.	id.		id.	Cu		"
52	id.	id.			Cu		"
53	id.	id.	id.		Cu		"



339611

EJEMPLO 54



61,3 g de la aril-hidrazona obtenida por condensación de 2-carboxi-4-sulfofénil-hidracina con ácido 3'-formil-6'-sulfoazobencén-4-aminometansulfónico se disuelven con reacción neutra en 500 cc de agua y se añaden 30 g de bicarbonato sódico. Se vierte en esta solución, en el curso de una hora y a 20-25°, la solución diazoica obtenida diazoando

20.



339611

- 26,9 g de ácido 1-amino-2-hidroxibenzo-3-acetilamino-5-sulfónico y asimismo 100 cc de una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre. Tan pronto como se termina la copulación, se aumenta la temperatura hasta 90-95° y a la solución del colorante complejo de cobre formado se añade una solución acuosa concentrada de hidróxido sódico hasta que la concentración es del 5%. Para saponificar los grupos acilamínicos, se agita la mezcla durante 3 horas a 90-95° y luego se precipita por adición de cloruro sódico el colorante
5. azoico diaminoformazánico formado, se le separa por filtración y se le lava con solución de cloruro sódico. A continuación se disuelve el residuo del filtro en 500 cc de agua caliente a 60-65° y se añaden 43,6 g de tetracloropirimidina. Se agita la mezcla reaccional a 60-65° durante
10. 4 a 8 horas, mientras se mantiene el pH a 6,5-7,0 por adición de una solución al 20% de carbonato sódico. Se precipita con cloruro sódico el colorante reactivo obtenido, de la fórmula indicada al principio, se le separa por filtración, se le lava con solución de cloruro sódico y se le seca en
15. vacío a 80°.
- 20.

Este colorante es un polvo negro que se disuelve en agua dando coloración verde oscura. Tíñe las fibras de algodón y de celulosa regenerada, en baño abundante y en presencia de carbonato sódico como agente aceptor de ácido,

25. con matices de un verde oscuro. Después de 10 minutos de

339611



tratamiento con una solución jabonosa caliente, las tinturas verdes aparecen muy sólidas a la luz y a la humedad.

- Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si, en lugar del componente diazoico utilizado en este Ejemplo, se emplean cantidades equivalentes de uno de los componentes diazoicos indicados en la columna II de la Tabla 4 que sigue, si, en lugar de la aril-hidrazona utilizada, se emplean cantidades equivalentes de una de las hidrazonas reseñadas en las columnas III y IV de la Tabla que sigue
5. y si, en vez del formador de complejo metálico o del agente acilante, se emplean los componentes indicados en las columnas V o VI, mientras se sigue en lo demás el procedimiento que se ha expuesto en el Ejemplo. La columna VII indica el color de las tinturas obtenidas sobre fibras de celulosa con
10. los correspondientes colorantes azoicos formazánicos.
- 15.



5.  
10.  
15.  
20.

Nº	componen te dia zoico	hidrazona componente hidracínico	a base de componente aldehídico	metal forma dor de com- plejo	agente acilan ta	matiz sobre la celu. losa
55				Cu		verde
56				Cu		"
57				Cu		"
58				Cu		"
59				Cu		verde olivá ceo

339611



EJEMPLO 60

- 25,5 g de la hidrazona obtenida por condensación de 2-carboxifenil-hidracina y aldehído 3-aminobenzoico se disuelven en 400 cc de agua con reacción neutra y se diazoa esta solución a 0-5° con 50 cc de una solución de 10-n de ácido clorhídrico y 50 cc de solución 2-n de nitrito sódico. Se agita la suspensión diazoica durante una hora a 0-5° y luego se ajusta el pH a 5,0 - 6,0 por adición de carbonato sódico. En esta suspensión se rocian en el curso de una hora 33,4 g de ácido 1-fenil-3-metilpirazol-(5)-on-2',5'-disulfónico. En cuanto ya no se percibe más compuesto diazónico, se precipita con cloruro sódico el producto de copulación obtenido, se le separa por filtración, se vuelve a disolver el residuo en 600 cc de agua fría a 20-25° y se añaden 30 g de bicarbonato sódico. Luego se añade en el curso de una hora la suspensión diazoica obtenida diazoando 38,6 g de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-(2',4',5'-tricloropirimidil-5'-amino)-bencen-5-sulfónico y también 100 cc de una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre. Después de agitar durante 2 horas, queda terminada la copulación y entonces se precipita con cloruro sódico el colorante reactivo formado, se le separa por filtración y se le lava con solución de cloruro sódico. Después de secado en vacío a 80°, constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua dando coloración verde oscura. Es idéntico al colorante

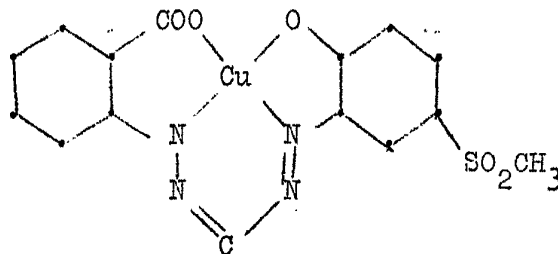


obtenido según el Ejemplo 79.

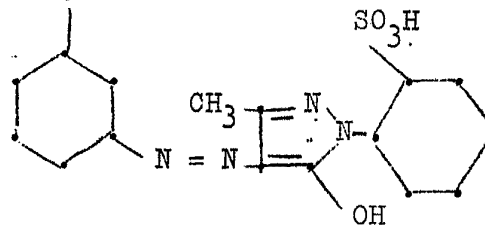
Si se fulardea algodón con una solución constituida por 20 g del colorante anterior, 20 g de carbonato sódico, 200 g de urea y 1000 cc de agua, se le seca y luego se le somete a un tratamiento de calor seco a 140° por 5 minutos, se obtiene una tintura verde alivácea profunda, que, después de enjabonada, es muy sólida a la humedad y a la luz.

EJEMPLO 61

10.



15.



339611



- 52,0 g de la hidrazona obtenida por condensación de 2-carboxifenil-hidracina y ácido 4-(3"-formilfenilazo)-1-fenil-3-metil-pirazol-(5)-on-2'-sulfónico se disuelven con reacción neutra en 500 cc de agua a 20-25° y se añaden 30 g de bicarbonato sódico. Luego se añaden a gotas, en el curso de una hora, la suspensión diazoica obtenida con 18,7 g de 1-amino-2-hidroxibencen-5-metilsulfona, y también 100 cc de una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre. En cuanto está terminada la copulación, se ajusta el pH de la mezcla reaccional a 10-11 por adición a gotas de hidróxido sódico acuoso y se agita el conjunto durante 5 horas. Por adición de cloruro sódico se precipita el colorante formado, de la fórmula expuesta al principio, y se le seca en vacío a 80-85°. Este colorante es un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración verde oscura. Tiñe la lana, en baño débilmente ácido, con matices de verde puro, que tienen propiedades muy buenas de solidez a la humedad y a la luz.

- Se obtienen colorantes de propiedades semejantes y, en vez de la hidrazona utilizada en este Ejemplo, se emplean cantidades equivalentes de una de las hidrazonas indicadas en las columnas III y IV de la Tabla 5 que sigue y, en vez del componente diazoico o del agente metalizante utilizado, se emplean cantidades equivalentes de los compo-

339611



5.  
nentes reseñados en las columnas II o V, respectivamente, mientras se sigue en lo demás el procedimiento expuesto en este Ejemplo. Los matices de las tinturas sobre lana o algodón de los correspondientes colorantes azoicos formazánicos están indicados en la tabla VI.

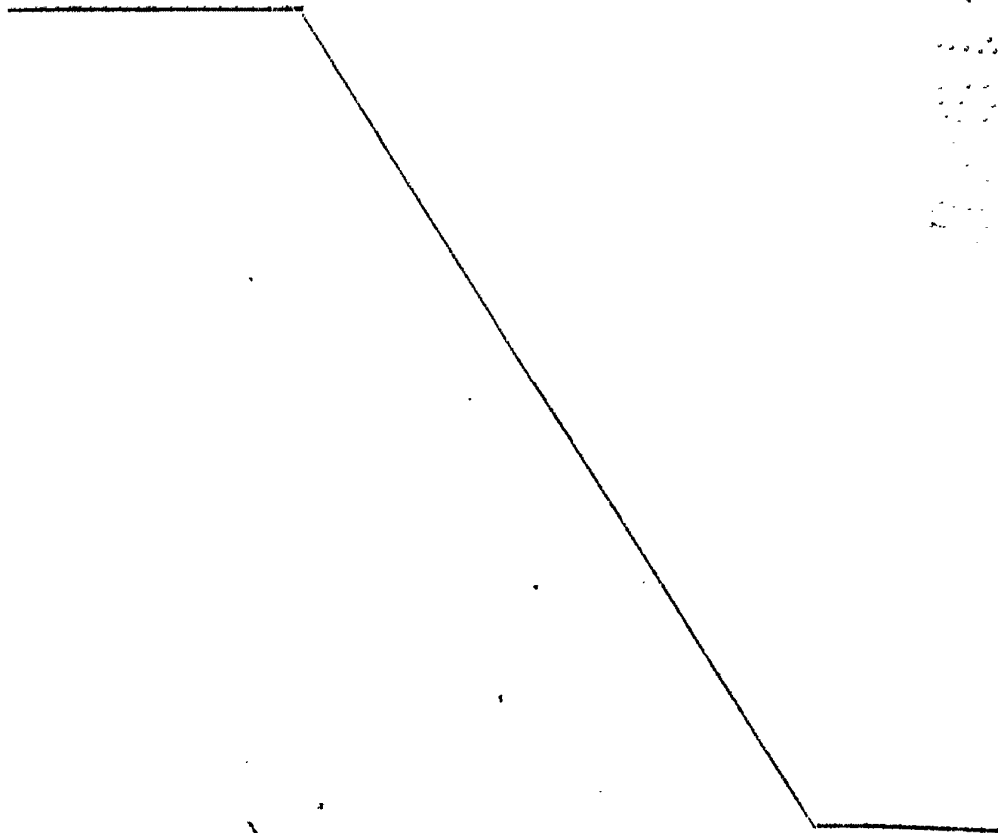




TABLA 5

339611

Nº	componente diazoico	hidrazona a componente hidracínico	base de componente aldehídico	metal formador de complejo	matiz sobre la lana
62				Cu	verde
63				Ni	castaño
64				Cu	violeta negro
65				Co	verde
66				Cr	verde oliváceo
67				Cu	verde oliváceo sobre algodón
68		id.	id.	Cu	"

5.

10.

15.

20.



339611

continuación (Tabla 5)

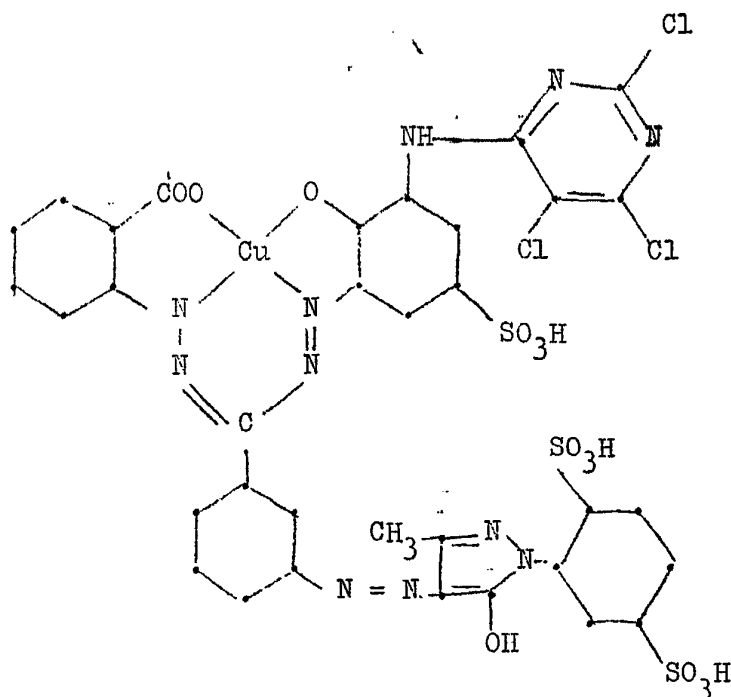
Nº	componente diazoico	hidrazona a base de componente hidracínico	componente aldehídico	metal formador de complejo	matiz sobre la lana
76				Cu	verde
5. 77		id.		Cu	verde oliváceo sobre algodón
10. 78		id.		Cu	"



EJEMPLO 79

5.

10.



15.

20.

Se suspenden en 400 cc de agua 25,5 g de la aril-hidrazona obtenida por condensación de 2-carboxifenil-hidracina con 3-aminobenzaldehido y se añaden 30 g de bicarbonato sódico. En esta mezcla se vierten en el curso de una hora la solución diazoica obtenida por diazoación de 24,6 g de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobenzeno-5-sulfónico y también 100 cc de una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre. En cuanto está terminada la copulación, se precipita con cloruro sódico el colorante complejo de cobre



339611

- obtenido, se le separa por filtración y se le lava con solución de cloruro sódico. Luego se disuelve el residuo del filtro en 500 cc de agua, se añaden 6,9 g de nitrito sódico y, a 0-5°, se agrega esta mezcla a gotas a una solución constituida por 25 cc de ácido clorhídrico al 30% y 250 cc de hielo. Después de agitar la mezcla durante una hora a 0-5°, queda terminada la diazoación. Se ajusta entonces el pH de la mezcla reaccional a 4,5 por adición a gotas de solución al 20% de carbonato sódico y se añade la suspensión diazoica, a gotas, a una solución agitada y a 20-25° de 33,4 g de ácido 1-fenil-3-metilpirazol-(5)-on-2',5'-disulfónico, 200 cc de agua y 20 g de carbonato sódico. En cuanto está terminada la copulación, se aumenta la temperatura de la mezcla reaccional hasta 95-98° y se le añade 5% del volumen de la solución de hidróxido sódico. Se agita el conjunto durante 5 horas a 95-98° y luego se precipita el colorante por adición de cloruro sódico. Después de enfriar agitando a 20-25°, se separa por filtración el colorante, se le lava con solución de cloruro sódico y se vuelve a disolver el residuo en 500 cc de agua caliente a 60-65°. Después de añadir 21,8 g de tetracloropirimidina, se agita el conjunto durante 2 horas a 60-65°, mientras se mantiene el pH de la mezcla reaccional a 6,0-6,5 por adición a gotas de solución al 20% de carbonato sódico. Cuando ya no se perciben más grupos amínicos libres, se precipita con cloruro
5.  
10.  
15.  
20.  
25.

339611



sódico el colorante reactivo obtenido, de la fórmula indicada al principio, se le separa por filtración, se le lava con solución de cloruro sódico y se le seca en vacío a 80°. Constituye un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración verde oscura. Tiñe las fibras de celulosa, en presencia de un agente aceptor de ácido, con matices de un verde oliváceo oscuro, que, después de enjabonadura durante 10 minutos, resultan muy sólidos a la humedad y a la luz.

Se obtienen el mismo colorante cuando el colorante formilazoico obtenido por copulación de 3-aminobenzaldehído, diazoado, con ácido 1-fenil-3-metilpirazol-(5)-on-2',5'-disulfónico, se condensa con 2-carboxifenilhidracina, la hidrazona obtenida según el Ejemplo 1 se copula con el compuesto diazoico de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobenzen-5-sulfónico en presencia de sulfato de cobre, se saponifica luego el grupo acetilamínico y se hace reaccionar el colorante azoico aminoformazánico o con tetracloropirimidina.

Se obtiene también el mismo colorante cuando, en el Ejemplo anterior, en vez de los 100 cc de solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre se utiliza la misma cantidad de una solución acuosa 1-molar de sulfato de magnesio y luego el complejo magnésico obtenido del colorante aminoformazánico se calienta durante 2 horas a temperatura de 78 a 80° con 100 cc de una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre.



339611

Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si, en lugar de los componentes utilizados en este Ejemplo, se emplean cantidades equivalentes de los componentes indicados en la Tabla 6 que sigue y se procede en lo demás tal como se ha expuesto en el Ejemplo. La última columna indica el matiz de las tinturas obtenidas sobre fibras de celulosa con los correspondientes colorantes azoicos formazánicos.

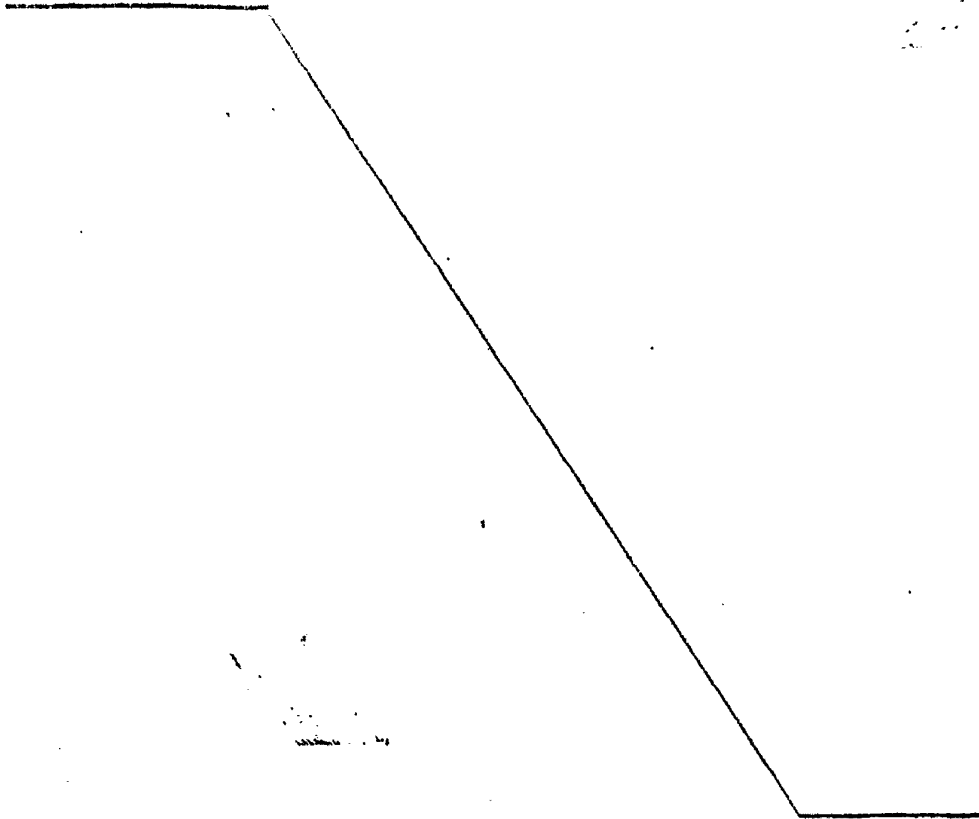


TABLA 6

339611

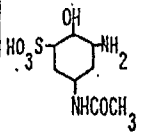
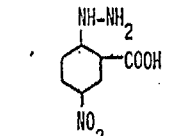
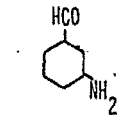
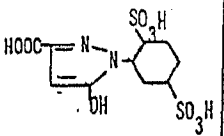
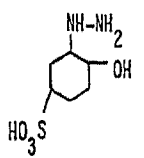
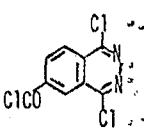
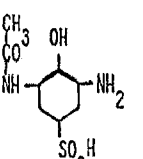
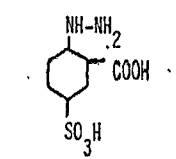
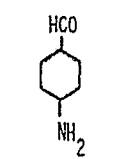
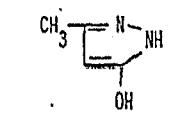
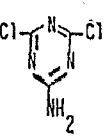
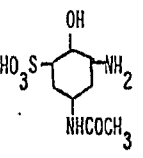
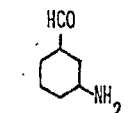
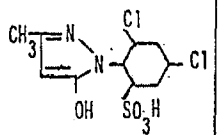
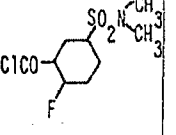
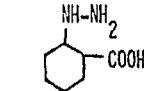
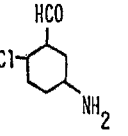
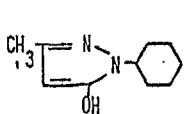
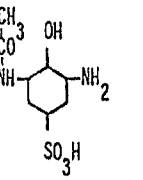
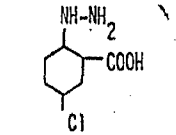
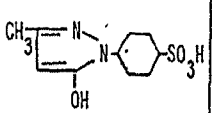
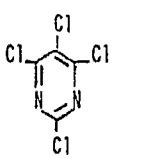
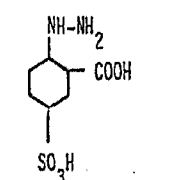
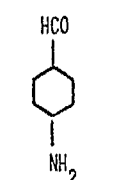
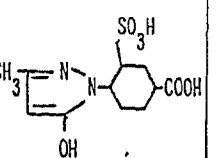


Nº	componente diazoico	hidrazona componente hidracínico	a base de componen te alde- hídico	componente de copulación	metal forma dor de com- plejo	agente acilan te	matiz sobre la celu- losa
80					Cu		ver de oli vá ceo
5. 81		id.	id.	id.	Cu		"
10. 82	id.	id.	id.		Cu		"
83	id.		id.		Cu		"
15. 84	id.		id.		Cu		"
20. 85	id.		id.		Cu		"

339611



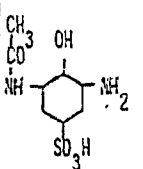
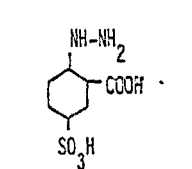
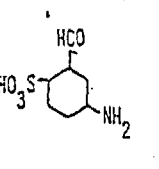
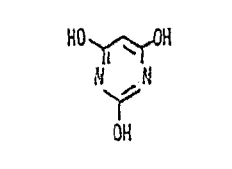
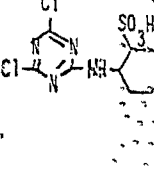
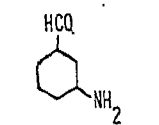
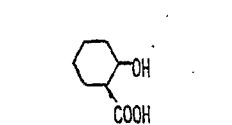
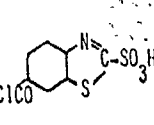
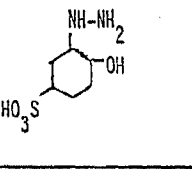
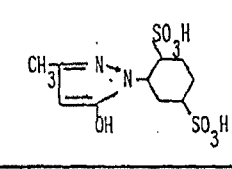
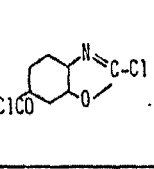
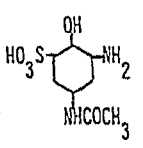
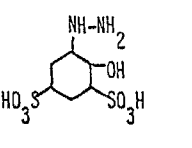
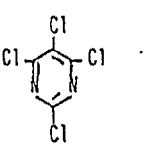
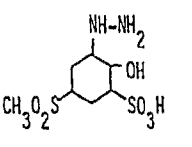
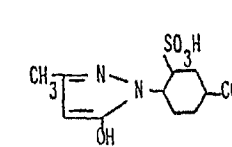
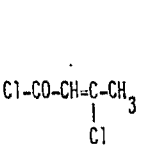
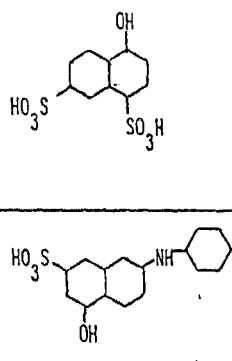
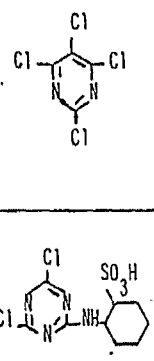
continuación (Tabla 6)

Nº	componen te diazoi co	hidrazona a base de componen te hidra cínico	base de componen te alde hídico	componente de copulación	metal forma dor de com- plejo	agente acilan te	matiz sobre la celu losa
5.					Cu	$C_1-CO-CH=C-CH_3$   Cl	ver de oli vá ceo
	id.		id.	id.	Cu		"
10.					Cu		"
15.		id.			Co		"
	id.				Cu	$C_1-CO-CH_2-CH_2-C_1$	"
20.			id.		Cr		"
25.	id.				Cu	$C_1-CO-CH=CH_2$	"

339611



continuación (Tabla 6)

Nº	componen te dia zoico	hidrazona a base de componen te hidra cínico	componen te alde hídico	componente de copula ción	metal forma dor de com plejo	agente acilan te	matiz sobre la celu losa
5.					Cu		verde oli vácep
10.	id.	id.			Cu		"
15.	id.		id.		Cu		"
15.			id.	id.	Cu		"
20.	id.		id.		Cu		cla rete
20.	id.	id.	id.		Cu		vio lad par dus co



continuación (Tabla 6)

Nº	componen te dia zoico	hidrazona componen te hidra cínico	a base de componen te alde hídico	componente de copula ción	metal forma dor de com plejo	agente acilan te	matiz so bre la celu losa
100					Cu		pasa
5. 101		id.	id.		Cu		vio lado
102			id.		Cu		ver de
10. 103		id.	id.		Cu		"
104	id.	id.	id.		Cu		"
15. 105		id.	id.		Cu		"
106		id.	id.		Cu		"
20. 107	id.	id.	id.		Cu		"
25. 108	id.	id.		id.	Cu		ver de oli vácec

339611



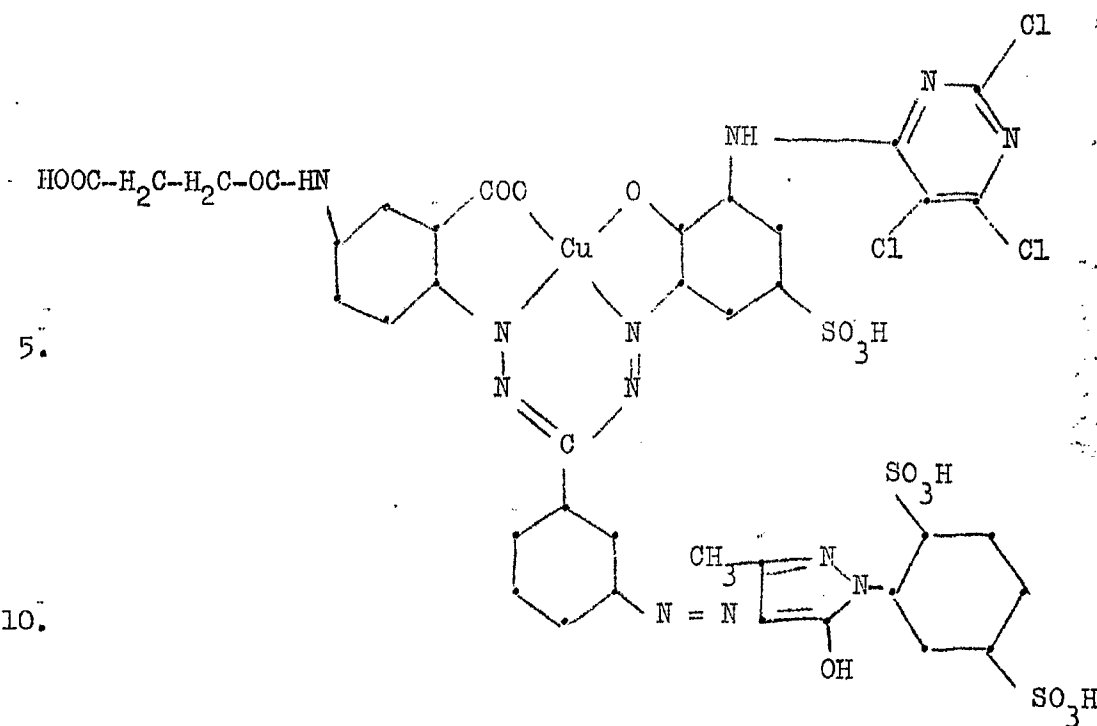
continuación (Tabla 6)

Nº	componen te hidra- cínico	hidrazona a base de compo nente hi dracínico	componen te alde hídico	componente de copulacion	metal forma dor de com- plejo	agente acilan te	matiz sobre la celu- losa
109					Cu		verde oliváceo
5. 110	id.	id.			Cu		"
111	id.				Cu		"
10. 112	id.				Cu	Cl-CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	"
15. 113	id.		id.		Cu		"
114			id.		Cu		verde
20. 115		id.		id.	Cu		verde oliváceo



339611

EJEMPLO 116



15.

20.

Se suspenden en 400 cc de agua 71,6 g de la aril-hidrazona obtenida por condensación de 2-carboxi-4-succinilaminofenil-hidracina con ácido 4-(3'-formilfenilazo)-3-metilpirazol-5-on-1-fenil-2',5'-disulfónico y se añaden 30 g de bicarbonato sódico. En esta mezcla se vierten, en el curso de una hora, la solución diazoica obtenida por diazoación de 24,6 g de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobencen-5-sulfónico y saponificación por el método descrito en "Friedländer", vól. 8, página 599, y también 100 cc de

339611



- una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre. En cuanto está terminada la copulación, se precipita con cloruro sódico el colorante complejo de cobre obtenido, se le separa por filtración y se le lava con solución de cloruro sódico. Luego
5. se disuelve el residuo del filtro en 500 cc de agua y, después de añadir 21,8 g de tetracloropirimidina a la solución, se agita el conjunto durante 2 horas a 60-65°, mientras se mantiene el pH de la mezcla reaccional a 6,0-6,5 por la adición a gotas de solución al 20% de carbonato sódico. En
10. cuanto ya no se perciben más grupos amínicos libres, se precipita con cloruro sódico el colorante reactivo obtenido, de la fórmula indicada al principio, se le separa por filtración, se le lava con solución de cloruro sódico y se le seca en vacío a 80°. Constituye un polvo negro, que se disuelve
15. en agua dando coloración verde oscura. Tíñe las fibras de celulosa, en presencia de un agente aceptor de ácido, con matices de un verde oliváceo oscuro que, después de enjabonadura durante 10 minutos, son muy sólidos a la humedad y a la luz.
20. Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si, en vez de los componentes utilizados en este Ejemplo, se emplean cantidades equivalentes de los componentes indicados en la Tabla 7 que sigue y se procede en lo demás igual que en el Ejemplo. La última columna muestra el matiz
25. de las tinturas obtenidas sobre fibras de celulosa con los correspondientes <sup>colorantes</sup> azoicos formázanicos.



TABLA 7

339611

Nº	componen te dia zoico	hidrazona de componen te hidra cínico	a base componen te alde hídico	componen te de copula ción	metal forma dor de com- plejo	agente acilan te	matiz sobre la celu losa
117					Cu		ver- de oli- váceo
5. 118	id.	id.	id.		Cu		"
10. 119	id.	id.			Cu		"
120	id.				Cu		"
15. 121	id.	id.	id.		Cu		"
20. 122	id.				Cu		"

339611

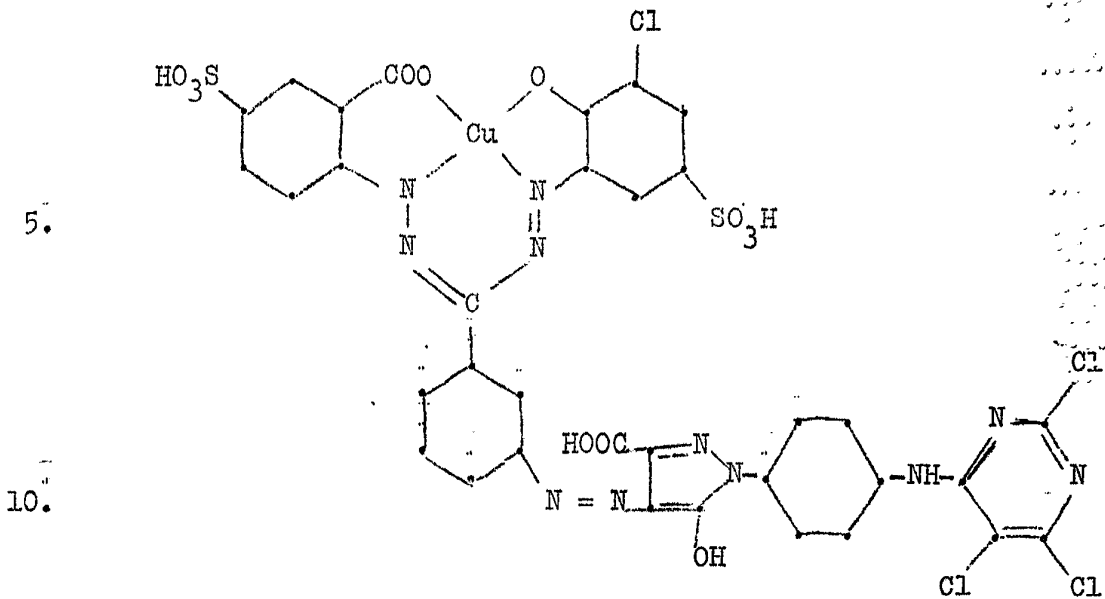


continuación (Tabla 7)

Nº	componen te dia- zoico	hidrazona a base de componen te hidra- cínico	componen te aldehí- dico	componente de copula- ción	metal forma- dor de com- plejo	agente acilan- te	matiz sobre la celu- losa
5. 123					Cu		verde
10. 124	id.	id.	id.		Cu		"
10. 125	id.		id.		Cu		"
15. 126	id.		id.		Cu		"
20. 127	id.	id.			Cu		"



EJEMPLO 128



15.

20.

33,5 g de la hidrazona obtenida por condensación de 2-carboxi-4-sulfofenil-hidracina y aldehido 3-aminobenzoico se disuelven con reacción neutra en 500 cc de agua y se añaden a la solución 40 g de acetato sódico. En esta solución se vierten despacio y simultáneamente 100 cc de una solución acuosa 1-molar de sulfato de cobre, así como la solución diazoica obtenida diazoando 22,4 g de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-clorobencen-5-sulfónico. En cuanto se termina la copulación, se añaden 6,9 g de nitrito sódico a la mezcla reaccional y se agrega ésta, a gotas y en el curso



- de una hora, a una solución constituida por 25 cc de ácido clorhídrico y 200 g de hielo. Después de agitar durante una hora a 0-5°, la diazoación queda terminada. Se ajusta entonces el pH de la suspensión diazoica a 4,5, por adición a gotas de solución al 20% de carbonato sódico, y, a 20-25°, se añade a gotas esta suspensión a una solución constituida por 24,9 g de ácido 1-(4'-nitrofenil)-pirazol-(5)-on-3--carboxílico y 20 g de carbonato sódico en 200 de agua. Terminada la copulación, se ajusta la temperatura de la
5. mezcla reaccional a 40-45° y el pH de la solución a 9,0-9,5, con solución acuosa concentrada de hidróxido sódico, y luego se añaden 19,5 g de sulfuro sódico anhidro y se agita el conjunto a 40-45° durante 2 horas, es decir, hasta que se termina la reducción. Para volver a formar el colorante complejo que se ha desmetalizado durante la
10. reducción, se añaden a gotas 100 cc de solución 1-molar de sulfato de cobre y se agita la mezcla a 40-45° durante 18 horas más. Se precipita por adición de cloruro sódico el colorante azoico aminoformazánico formado, se le separa por filtración, se le lava con solución de cloruro sódico y se disuelve el residuo del filtro, con reacción neutra, en 500 cc de agua caliente a 60-65°. Se añaden 21,8 g de tetracloropirimidina y se agita el conjunto a 60-65° duran-
15. te 2 horas, mientras se mantiene el pH de la mezcla reaccional a 6,5-7,0 por adición de carbonato sódico acuoso.
- 20.
- 25.

339611



- Se precipita con cloruro sódico el colorante reactivo formado, de la fórmula expuesta al principio, se le separa por filtración y se lo seca en vacío a 80°. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua dando coloración verde oscura. Tíñe las fibras de celulosa, en presencia de un agente aceptor de ácido, con matices oliváceos oscuros, que, después de enjabonadura, resultan muy resistentes a la humedad y a la luz.
- 5.
- Se obtiene el mismo colorante si, en el Ejemplo aquí expuesto, se usa en vez del ácido 1-(4'-nitrofenil)-pirazol-(5)-on-3-carboxílico la cantidad equivalente de ácido 1-(4'-aminofenil)-pirazol-(5)-on-3-carboxílico y el colorante azoico aminoformazánico así obtenido se condensa directamente con tetracloropirimidina:
- 10.
- Se obtienen colorantes de propiedades semejantes si, en vez de los componentes utilizados en este Ejemplo, se emplean cantidades equivalentes de los componentes reseñados en la Tabla 8 que sigue y se procede en lo demás tal como se ha expuesto en el Ejemplo. Los matices de las tinturas obtenidas sobre celulosa con los correspondientes colorantes azoicos formazánicos se exponen en la última columna.
- 15.
- 20.

TABLA 8

339611



Nº	componen- te dia- zoico	hidrazona a componente hidracíni- co	base de componente aldehídico	componente de copulacion	metal forma- dor de com- plejo	agente acilan- te	matiz so- bre la celu- losa
129					Cu		ver- de oli- vá- ceo
5. 130	id.	id.		id.	Cu		"
131					Cu		"
10. 132					Cu		"
15. 133	id.	id.	id.	id.	Cu		"
134	id.	id.			Ni		cas- taño
20. 135	id.	id.	id.	id.	Cu		ver- de oli- vá- ceo
136	id.	id.	id.		Cu		"



339611

continuación (Tabla 8)

Nº	componen- te dia- zoico	hidrazona a base de componente hidracíni- co	componen- te aldehí- dico	componente de copulación	metal forma- dor de com- plejo	agente acilan- te	matiz sobre la celu- losa
137					Cu		verde cli- váceo
138			id.		Cu		"
139					Cu		Ver- de olivá- ceo
140		id.			Ni		casta- ño
141		id.		id.	Cu		verde olivá- ceo
142		id.			Cu		"

339611

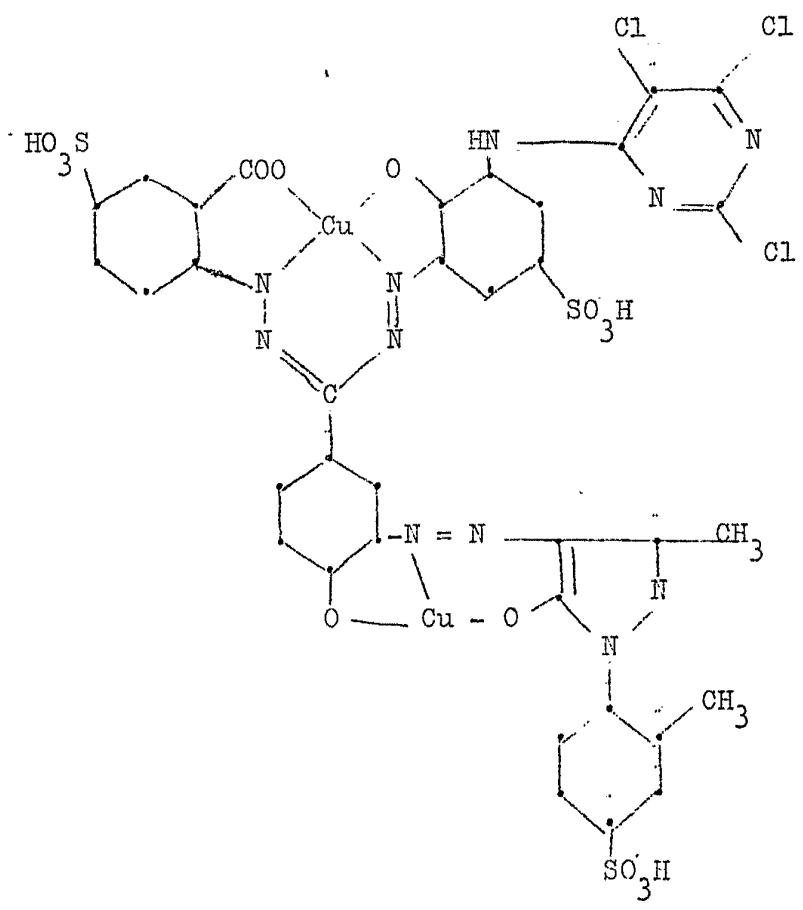


EJEMPLO 143

5.

10.

15.



20.

Se disuelven 1500 cc de agua 104 g del colorante  
obtenido según el Ejemplo 84 y, a 20-25°, se añaden 100 cc



- de una solución de sulfato de cobre al 25% y 80 cc de una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, mientras se mantiene el pH a 5-6 por adición de solución de carbonato sódico. Cuando ya no puede percibirse nada del colorante de partida,
5. se precipita por adición de cloruro sódico el colorante reactivo obtenido, de la fórmula indicada arriba, se le separa por filtración, se le lava con solución de cloruro sódico y se le seca en vacío a 80°. Constituye un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración castaño oscura y que, en presencia de agentes aceptores de ácido tinte las fibras de celulosa con maticos de castaño oscuro.
10. Se obtiene también el colorante de la fórmula anterior si, en vez de un compuesto con el radical reactivo de la fórmula 84, se usa un compuesto que contenga un grupo acetílico. La cuprificación oxidativa se efectúa tal como se ha descrito antes y luego se saponifica el grupo acetílico, en condiciones alcalinas, y se condensa el grupo amínico libre con 2,4,5,6-tetracloropirimidina.
15. En vez de peróxido de hidrógeno, se utilizan también cantidades equivalentes de las sales de ácidos peróxidos, tales como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaBO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .
20. Se obtienen otros colorantes de propiedades semejantes haciendo reaccionar los colorantes de los Ejemplos 60, 61, 63, 66, 72, 79 a 108 y 128 a 138 conforme al procedimiento que se ha descrito antes.
- 25.





cada uno de los símbolos X y X' representa un radical de un substituyente aceptor de metal;

de los símbolos D y E, uno representa el radical de un componente diazoico y el otro representa el de un com-

5. ponente de copulación;

Me representa un metal pesado de número atómico 24 a 30;

10. Y representa un grupo fibrorreactivo, ligado a A, B, o E, optativamente por medio de un miembro puente, que contiene a lo menos un substituyente que pueda ser disociado llevándose el par de electrones de enlace, o bien contiene a lo menos un enlace múltiple -C-C- en el que puede producirse la adición de grupos apropiados de la molécula de la fibra;

15. Z representa un grupo hidrosolubilizante que se disocia en agua con acidez;

n representa un número entero positivo por valor de 3 a lo sumo;

20. p representa un número entero positivo por valor de 6 a lo sumo; y

s y t representan 1 o 2, con la condición de que la suma de  $s + t$  sea de 3 a lo menos,





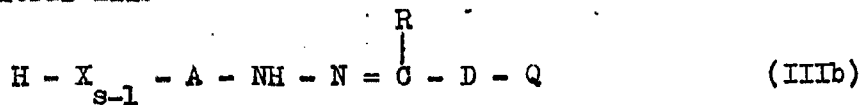
339611

donde

H-X' y H-X tienen el mismo significado que se ha expuesto en las fórmulas II y IIIa, mientras que los otros símbolos tienen el significado que se ha expuesto en la fórmula I, y simultánea o consecutivamente, haciendo reaccionar el colorante azoico formazánico de la fórmula IV que se ha obtenido con agentes que introduzcan metal pesado Me, para formar un colorante de la fórmula I;

o bien

10. b) copulando el compuesto diazoico de una amina de la fórmula II con un componente de copulación de la fórmula general IIIb



donde

15. R representa hidrógeno o un sustituyente que puede estar reemplazado por copulación azoica y
- Q representa un grupo amínico diazoable o un sustituyente que puede ser convertido en un grupo amínico diazoable, mientras que

20

H-X' y H-X en las fórmulas II y IIIb representan grupos metalizables o sustituyentes que pueden ser convertidos en grupos metalizables,





R representa hidrógeno o un substituyente que puede ser reemplazado por copulación azóica,

5. D representa el radical de un componente de copulación H-X y H-X' representan grupos metalizables o substituyentes que pueden ser convertidos en grupos metalizables,

A y B, juntos, contienen a lo sumo 2 Y, y

A, B y D, juntos, contienen 5 Z como substituyentes,

10. para formar un colorante de la fórmula IV en el que H-X'<sub>t-1</sub>-B puede ser idéntico a E, mientras los otros símbolos tienen el significado que se ha expuesto antes; y haciendo reaccionar, simultánea o consecutivamente, el colorante de la fórmula IV con agentes que introduzcan metal pesado Me, para formar un colorante azoico

15. formazánico de la fórmula general I en que X'<sub>t-1</sub>-B pueden ser idéntico a E.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el uso del compuesto diazoico de una amina de la fórmula II y de un componente de copulación de las fórmulas IIIa, IIIb o IIIc, donde uno de los radicales A, B y E contiene un grupo reactivo Y, ligado optativamente por medio de un grupo amínic, mientras que los radicales A, B, D y E contienen, en total, 2 a 5 grupos de ácido sulfónico.

339611



- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el uso del compuesto diazoico de una amina de la fórmula II de un compuesto de copulación de la fórmula IIIa, donde, como grupo reactivo Y, uno de los radicales A, B o E contiene un poli-N-heterociclo provisto de halógeno móvil, heterociclo que está ligado a un grupo amínico optativamente por medio de un grupo de carbonilo.
5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el uso del compuesto diazoico de una amina de la fórmula II en que B es un radical de la serie bencénica, mientras que X' es -O-.
10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el uso de componentes de copulación de la fórmula IIIa en que A y D son radicales de la serie bencénica, E es un radical de la serie bencénica, pirazólica o acetoacético-fenilamídica y X es el grupo COO.
15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por usarse, en calidad de agentes inductores de metal pesado, agentes que ceden cobre.
20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el uso de un colorante aminoformazánico provisto de metal pesado, correspondiente a la fórmula I, pero en el que Y representa un grupo amínico
- 25.

339611



co acilable, y por hacerse reaccionar dicho colorante aminoformazánico con un agente acilante cuyo radical acílico contiene a lo menos un substituyente que puede ser disociado llevándose consigo el par de electrones de enlace o bien contiene a lo menos un enlace múltiple -C-C- en el que puede producirse la adición de grupo apropiados de la molécula de la fibra.

8. Procedimiento para la producción de colorantes azoicos formazánicos.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 93 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de Abril de 1967.

p.a.

JAIMESERVA

Firmado: JOSE RODRIGUEZ