

Cas 1-2434 †



343250

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES DE FORMAZAN REACTIVOS CONTENIENDO METAL PESADO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos colorantes de formazan valiosos, reactivos, conteniendo metal pesado, con tonos de color muy puros, procedimiento para la preparación de estos colorantes, su utilización para teñir y estampar materiales orgánicos, en especial material textil, así como producto industrial, el material teñido o bien estampado bajo utilización de los nuevos colorantes.

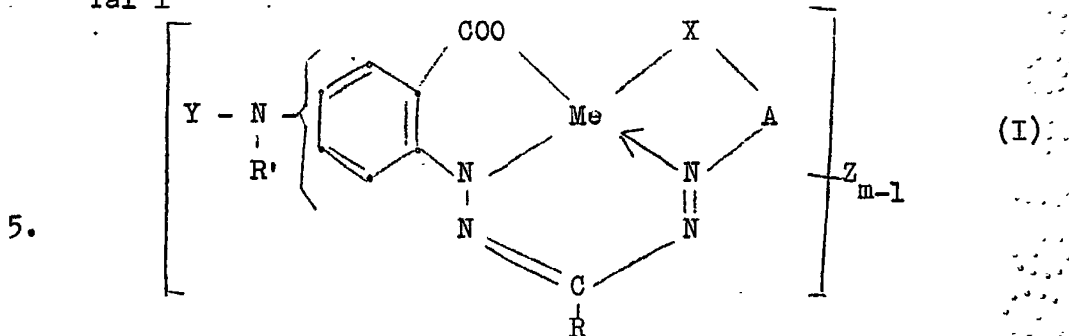
Colorantes de entraquinona desde azules hasta verdes son a causa de su pureza de matiz de especial interés. Los colorantes azoicos con tonos de color asimismo desde azules hasta verdes puros y asimismo pureza total asimismo buena son difíciles de obtener hasta el presente.

POOR
QUALITY

- 2 343250



Ahora se ha hallado, que los nuevos colorantes de for-
mazan reactivos, conteniendo metal pesado, de la fórmula gene-
ral I



muestran además de su gran fuerza de color, tonos de color de
buenas propiedades de solidez y buena solidez a la luz, que
alcanzan en la pureza las normas usuales en los colorantes.

10. de entraquinona y son preparables además bajo utilización de
materias de partida baratas.

En esta fórmula significan :

15. A el radical de un componente diazoico, que contiene X en
posición orto al enlace azoico,
X un sustituyente ligador de metal,
R un radical de hidrocarburo alifático, eventualmente subs-
tituido, un radical cicloalifático o un radical carbo-aro-
mático o heterocíclico-aromático,
R' hidrógeno o un grupo alquílico inferior,
20. Y un radical acílico que acepta como substrato por lo menos
un enlace covalente,
Z un grupo que en agua se hace acuoso soluble, disocia ácido,
y forma sal,

343250



Me un metak pesado del número atómico 24 a 30 y
m un número entero positivo de valor 7 a lo sumo.

5. Como radical de un componente diazoico A pertenece de preferencia a la serie de los carbociclos aromáticos, que pueden ser mononucleares o binucleares. En primer lugar, A significa el radical de un compuesto o-naftileno, que todavía puede mostrar otros substituyentes de anillos usuales en colorantes azoicos o puede estar condensado con heterociclos. En el último caso A significa, por ejemplo, el radical de un 3,3-dióxido de 1,3-benzo-oxatiol.

15. Como substituyentes usuales en colorantes azoicos en el anillo A se citan por ejemplo: halógenos, como flúor, cloro o bromo, grupos alquílicos inferiores, como metilo, etilo, isopropilo o terciobutilo; grupos de éter, de preferencia grupos ariloxi, como el grupo fenoxi; grupos alquilsulfonílicos inferiores, como el grupo metilsulfonílico o etilsulfonílico; grupos alcancilo inferiores, como el grupo acetílico o propionílico; grupos de amida de ácido sulfónico incluso los grupos de N-monoamida y N,N-di-alquilo inferior-amida substituida, como el grupo sulfamilo, N-metílico de ácido sulfónico, N,N-di-metílico de ácido sulfónico, N-etílico de ácido sulfónico, N,N-di-etílico de ácido sulfónico o N-propílico de ácido sulfónico; grupos nitro o ciano, o grupos de amida de ácido betasulfatoetilsulfónico o beta-halogenetilsulfónico.

25. Como substituyentes esenciales para la formación de complejo metálico el radical A contiene en posición orto al enlace



343250

- azoico un substituyente ligador de metal representado por X, que se deriva por ejemplo, de un grupo hidroxílico o de un grupo carboxílico o de un grupo de imida azídica, en donde la última está substituida, por ejemplo, mediante el radical de un ácido sulfónico orgánico. En colorantes especialmente ventajosos según la invención, A significa un radical o-fenilénico substituido mediante un grupo de ácido sulfónico, que puede estar substituido ulteriormente todavía en forma eventual mediante un grupo de ácido sulfónico, un grupo alquilsulfonílico inferior, un grupo de amida de ácido sulfónico, un grupo de monoamida o N,N-diamida o de amida de ácido alquilsulfonílico inferior, y X significa oxígeno.

- Si R significa un radical hidrocarburo alifático insubstituido, se trata, por ejemplo, de grupos alquílicos o alquénílicos de cadena rectilínea o ramificada (en el último caso especialmente grupos Δ_2 -alquénílicos) de preferencia con hasta 8 átomos de carbono, como el grupo metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, arílico, n-butílico-, butílico secundario, tercibutílico, n-amílico, terciamílico, n-hexílico, n-heptílico y n-octílico. Todos estos grupos pueden contener como substituyentes, átomos de halógeno, como fluor o cloro, el grupo ciano, un grupo alcoxi inferior, como el grupo metoxi o etoxi, un grupo aralcoxi, como el grupo benciloxi, un grupo ariloxi, como el grupo fenoxi, un grupo carbalcoxi, como el grupo acetiloxi, propioniloxi o benzoiloxi, un grupo carvacílico, como el grupo acetílico, el grupo propionílico o el grupo benzoilo, un grupo alcoxi carbonílico, como el grupo metoxi carbonílico o el grupo

- 5
343250



etoxi carbonílico, o un grupo N,N-dialquilamino, como el grupo N,N-dimetilamino o N,N-diethylamino. Sin embargo el radical hidrocarburo alifático R puede también estar substituido mediante radicales aromáticos, en especial mediante el radical fenílico.

5. En está caso se trata, por ejemplo del radical bencílico o fenético.

Como radicales, cicloalifáticos que representan R, pueden entrar en consideración, por ejemplo, grupos cicloalquilicos con de preferencia 5 o 6 miembros de anillo, en especial

10. el grupo ciclohexílico.

Como radicales carbocíclico aromáticos que representan R pueden entrar en consideración, de preferencia radicales de aromáticos mononucleares o binucleares, en especial el grupo fenílico, que presentan como otros substituyentes de anillo,

15. por ejemplo halógeno, como cloro pero también fluor o bromo; el grupo hidroxílico, nitro o ciano; grupos alquílicos y alcoxi con hasta 5 átomos de carbono, grupos dialquilamino inferiores, grupos de N,N-di-alquilo inferior-amida de ácido sulfónico o grupos alquilsulfonílicos inferiores, o también el grupo naftílico.
20. lico.

Como radicales aromáticos heterocíclicos que representan R pueden entrar en consideración sobre todo el radical pirazolil-2-, furfuril-2, tiofenil-2, piridinil-3, Quinolinil-4 y benzimidazolil-2.

25. Si R' significa un grupo alquílico inferior, éste tiene de preferencia de 1 a 5 átomos de carbono; se trata, por



ejemplo, del grupo metílico, etílico, isopropílico o terci-butílico.

- En colorantes de formazan ventajosos de la fórmula I, R significa un radical aromático carbocíclico binuclear a lo sumo, en especial un radical fenílico substituido eventualmente mediante 1 ó 2 grupos de ácido sulfónico y/o halógeno, en especial cloro o grupos alquílicos inferiores, especialmente metilo, y R' representa hidrógeno.

- El radical acílico Y que acepta con el substrato por lo menos un enlace covalente se deriva no solo de ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos, sino también de heterociclos de nitrógeno, que muestran agrupaciones llamadas reactivas a las fibras, que son desdoblables en las condiciones de tefido bajo arrastre del par de electrones de enlace o que contienen por lo menos un enlace múltiple apto para adición. Si Y significa el radical de un ácido carboxílico orgánico, se trata por ejemplo de un radical de ácido carboxílico de preferencia alifático inferior con enlace múltiple apto para adición, como un radical alquenoilo insubstituido, por ejemplo, el radical acetiloilo o metacrililo, fumarilo o maleinoilo, un radical alquinoilo, como el radical propiloilo o un radical alcenoilo o alquenoilo substituido, como el radical cloroacetilo o bromoacetilo, beta-cloropropionilo, alfa-cloroacrililo, beta-cloroacrililo, alfa-bromoacetiloilo o beta-bromoacrililo, alfa,beta-dibromopropionilo, monocloromaleinoilo o monobromomaleinoilo, o beta-clorocrotonoilo.



- 7 -

343250

Colorantes obtenibles según la invención reactivos a las fibras, en especial reactivos a la celulosa contienen como radical acílico Y reactivo, de preferencia el radical de un heterociclo de nitrógeno, en especial, el radical de un heterociclo de nitrógeno aromático, en especial de 6 miembros o un ácido halógenopoliazin-carboxílico con ventajosamente más de un heteroátomo de anillo, que contiene como substituyentes en los átomos de carbono del anillo, uno o varios átomos de halógeno móviles, de preferencia cloro, pero también bromo o fluor, o en lugar de estos átomos de halógeno, un grupo de amonio o de ácido sulfónico o alquilsulfonílico, y los colorantes según la invención de la fórmula I están enlazados eventualmente sobre un grupo carbonílico o sulfonílico al grupo

-N-
R'

Si tal radical acílico Y contiene varias agrupaciones reactivas a las fibras, pueden asimismo entrar en consideración productos reaccionales de uno de tales grupos con radicales orgánicos, en especial una amina primaria o secundaria, o un colorante acuoso soluble con grupos amino acilable o un compuesto orgánico que puede formarse a partir del colorante.

Como ejemplos para grupos acílicos Y de tal tipo ventajosos reactivos a las fibras, que muestran una parte desdoblable en las condiciones de teñido bajo arrastre del par de electrones de enlace, se citan: los derivados del cloruro de tricloro, como el radical 2,4-dicloro-, 2,4-dibromo-, 2-cloro-2-bromo-4-amino-, 2-cloro-2-bromo-4-alcoxi inferior,

- 343250



- 4-fenilamino, -4-(2'- o -4'-sulfofenilamino)-, -4-(2',4'- o 2',5'-disulfofenilamino)-, 2-cloro-4-(4",8"-disulfonaftil-2"-azo-(4'))-7-fenilamino-, 2-cloro-4-(4",7"-disulfonaftil-2"-azo-(4'))-7-3'-metil-, 2-cloro-4-(3'-4"-sulfofenilazo)-3"-carboxil-5"-pirazolon-1"-il) / 7-fenilamino- o el 2-cloro-4-(3'-4"-(2",4"-disulfofenilazo)-3"-carboxil-5"-pirazolon-1"-il) / 7-fenilamino-1,3,5-triazinil-6- o también el radical 1,3,5-triazin-2-dimetilamino-4-fluor-6-N-metil-N-carbonílico.
5. Los derivados del radical pirimidil-6, como el radical
10. de anilla arílica del ácido 2,4-dicloro-, 2,4-dibromo-, 2-cloro-4-(2'-sulfofenilamino)-, 2-cloro-4-carboxílico, el radical de anilla arílica del ácido 2-cloro-5-ciano- o -5-acetil-, 2,4,5-tricloro-, 2,4,5-tribromo-, 2,4-dicloro-5-ciano-, -5-acetilo-, -5-alquilo-, -5-arilo-, -5-carboxílico, el radical
15. 5-arilsulfonílico o 5-bromo-pirimidil-6, así como derivados del radical pirimidil-5, como el radical 2-cloro- o 2-bromo-pirimidil-5 con otro halógeno en posición 4 o 4,6, o un radical 2-cloro- o 2-bromo-pirimidil-6-carbonílico con otro halógeno en posición 4 o 4,5, o con un sustituyente inerte, por ejemplo
20. un grupo alquílico inferior, halogenoalquílico o dihalogenoalquílico o un grupo fenílico en que existe un halógeno en la otra posición, por ejemplo el radical 2,4-dicloro-6-metil-pirimidil-5-carbonílico, o con dos sustituyentes inertes en estas posiciones.
25. Derivados de la quinoxalina, como un radical 2,3-dicloro-quinoxalin-6-carbonílico o -6-sulfonílico.



- 9 -

343250

Derivados de la eftalazina, como un radical 1,4-dicloro-
ro- o 1,4-dibromo-efthalazin-6-carbonílico.

Derivados de la quinazolina, como el radical 2,4-dicloro-
ro-quinazolin-6- o -7-carbonílico.

5. Derivados de la piridazona, como un radical 4,5-dicloro-
ro-piridazon-(6)-1-alcanoil- o -1-fenilcarbonílico.

- Derivados del benzotiazol y Benzoxazol, como el radical
2-cloro- o 2-sulfobenzotiazol-6-carbonílico o -6-sulfoníli-
co o 2-cloro- o 2-sulfobenzoxazol-6-carbonílico o -6-sulfo
10. nílico.

- Derivados de los radicales benzoílico o fenilsulfoníli-
co, como por ejemplo el radical m-nitro-, m-metilsulfonílico o
m-sulfamílico con halógeno móvil, de preferencia fluor o tam-
bién cloro en posición orto o para al grupo nitro, metilsulfo-
15. nilo o bien sulfamilo.

- Además pueden entrar en consideración asimismo produ-
tos reaccionales de estos grupos reactivos a las fibras que
muestran halógenos móvil, que muestran por lo menos un subs-
tituyente amónico desdoblable, por ejemplo un grupo N-piridí-
nico, N-trialquilamónico, N-trietilen-di-amónico o N-dialquil
20. hidrazínico asimétrico.

El grupo $\begin{matrix} Y-N- \\ | \\ R' \end{matrix}$ se halla de preferencia en posición
para al grupo de hidrazona.

343250



Grupos acílicos Y ventajosos reactivos a las fibras se derivan del cloruro de triclanógeno o sus productos de monorreacción o de tetracloropirimidina, ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico, ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxílico o sus productos de monorreacción.

5. Como grupos que se hacen solubles en agua, que dosifican ácido en agua y que forman sal y que corresponden a Z los colorantes según la invención contienen de preferencia grupos de ácido sulfónico, pero además asimismo grupos de ácido fosfórico, de carboxilo, disulfimida o de monoésteres de ácidos polibásicos, como por ejemplo grupos de sulfato. Z puede también tener en la molécula del colorante asimismo significaciones diferentes de éstas.

10. Los colorantes de formazan, reactivos conteniendo metal pesado, de acuerdo con la invención, y de la fórmula I pueden prepararse según métodos de por sí conocidos.

Se obtiene, por ejemplo al copular el compuesto diazótico de una amina de la fórmula general II



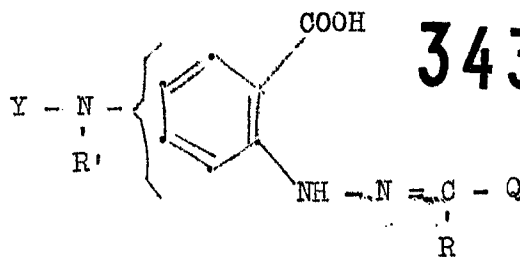
20. en la que

A tiene la significación indicada bajo la fórmula I, y X' significa un grupo metalizable o un substituyente transformable en un grupo metalizable,

con un componente de copulación de la fórmula general III



- 11 -

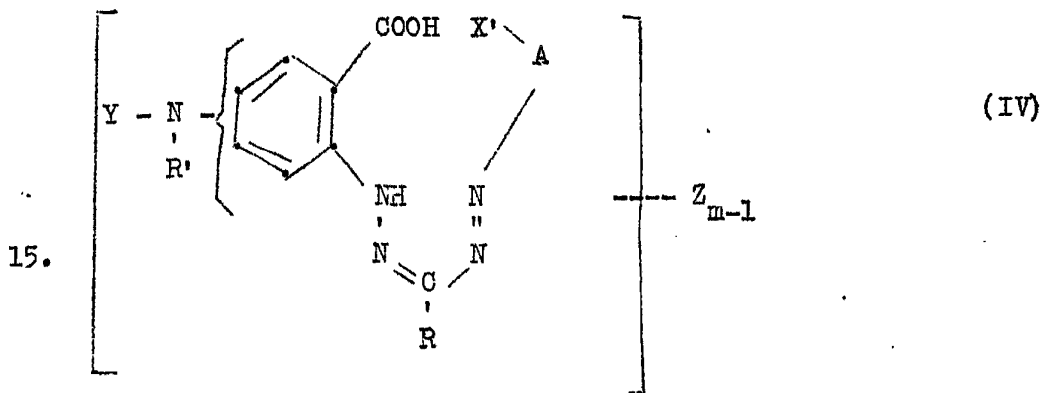


en la que

5. Y, R' y R tienen la significación citada en la fórmula I y Q significa hidrógeno o un sustituyente reemplazable por la copulación azoica,

para formar un colorante de formazan de la fórmula general

10. IV



en la que

- A, R, R', Y, Z y m tienen la significación citada en la fórmula I y X' tienen la significación citada en la fórmula II, en donde los componentes de las fórmulas II y III se eligen de forma que el colorante de formazan de la fórmula IV contenga a lo sumo 6 Z, y el colorante de formazan obtenido de la fórmula IV se
- 20.

343250



hace reaccionar simultánea o subsiguientemente con un agente introductor de un metal pesado Me para formar un colorante de fórmula de la fórmula I.

- Como grupos X' metalizables pueden entrar en consideración los que están de acuerdo con las indicaciones de la descripción de X en la fórmula I. Como sustituyentes X' transformables en grupos metalizables pueden entrar en consideración, por ejemplo grupos alcoxi inferiores, eventualmente substituidos, como el grupo metoxi, etoxi, carboximetoxi o carboxietoxi, además grupos de anillo bis-alquil- o bis-aril-sulfónica o grupos aciloxi, que después de efectuada la diazoación y copulación pueden saponificarse fácilmente para formar grupos de amida alquilsulfónica o arilsulfónica o bien grupos hidroxílicos. Finalmente X' puede significar un substituyente transformable bajo condiciones de cuprificación oxidativa en oxígeno bivalente, por ejemplo hidrógeno o el grupo de ácido sulfónico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si Q significa en componentes de copulación de la fórmula general III, un substituyente reemplazable por copulación azoica, se trata del grupo formílico o carboxílico o de un substituyente transformable en el grupo carboxílico, como por ejemplo, un grupo ciano o de éster o de amida de ácido carboxílico.
- 20.

- Como componentes diazoicos de la fórmula II con grupo X' metalizable en posición orto al enlace de nitrógeno, se utiliza ventajosamente los compuestos usuales -hidrodiaminoben-
- 25.

- 13 -
343250



- cénico, y o-hidroxiaminonaftalínico, así como o-carboxiaminobencénico y o-carboxiaminonaftalínico para la preparación de colorantes azoicos metalizables. Como ejemplos se citan :
5. N-alquil-sulfamida o N-cicloalquil-sulfamida substituidas una o varias veces, iguales o diferentes, con alquilo inferior, halógeno, nitro, ciano, alcanóilo, alquilsulfonilo, o sulfamida, 2-hidroxi-1-aminobencenos o bien éster del ácido beta-cloroetilsulfonil-sulfúrico o éster del ácido beta-hidroxietilsulfonil-sulfúrico, éster del ácido beta-hidroxietil-sulfanoil-sulfúrico,
10. ácidos 2-hidroxi-1-aminobencen-3-, -4-, -5- o -6-sulfónico o ácidos 2-aminobencen-1-carboxílicos o bien ácidos 2-aminobencen-1-carboxílico sulfonados, como el ácido 2-aminobencen-1-carboxílico-5-sulfónico, además eventualmente ácidos o-aminonaftalin-carboxílicos especialmente sulfonados, eventualmente substituidos ulteriormente, como el ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el ácido 2-amino-3-carboxinaftalín-6-sulfónico y -6,8-disulfónico, ácidos 1-hidroxi-2-amino-naftalin-sulfónicos y ácidos 2-hidroxi-1-o -3-amino-naftalinsulfónicos, como por ejemplo el ácido 2-hidroxi-1-aminonaftalin-4-sulfónico y sus compuestos sulfonados o nitrados en posición 6.
15. 20.

Como componentes diazoicos de la fórmula II con un substituyente X en posición orto al enlace de nitrógeno, transformable en un grupo metalizable, se citan por ejemplo: las 1-aminobencen-2-bis- (alquil- o -arilsulfonil)-imidas, así

25. como sus derivados substituidos en el anillo, por ejemplo la 1-aminobencen-2-bis-(4'-metilbencensulfonil)-imida, así como



los compuestos correspondientes 4- o 5- cloro-, -alquilsulfonilico, -ciano o -metílico, que se diazoan, copulan y se dejan saponificar bajo condiciones suaves alcalinamente para formar los correspondientes colorantes o-toluen-sulfonilamido benceno-

5. zocicos metalizables. Asimismo pueden entrar en consideración las o-alcoxiarilaminas inferiores que se someten a una metalización desalquilante.

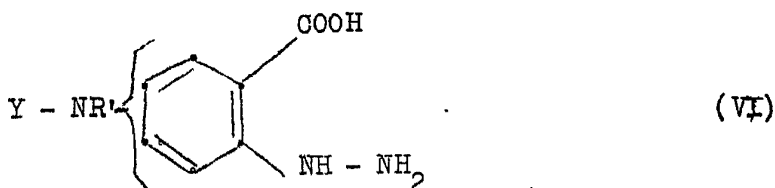
Los componentes de copulación de la fórmula general III son preparables según métodos diferentes. Se obtienen por ejemplo, al condensar un aldehído de la fórmula V

10.



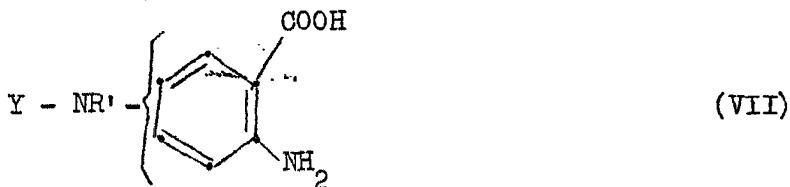
con una hidraza de la fórmula VI

15.



para formar arilhidrazona de la fórmula III o al copular un compuesto H-R-metínico o H-R-metilénico dos veces copulable con un

20. compuesto diazoico de una amina de la fórmula VII





343250

y luego en caso necesario se saponifica un grupo de ácido carboxílico substituido o de nitrilo Q para formar el grupo carboxílico.

5. En las fórmulas V, VI, y VII, los símbolos R, R' e Y tienen la significación indicada bajo la fórmula I.

10. Como aldehidos de la fórmula V para la preparación de las arilhidrazonas de la fórmula III pueden entrar en consideración, en primer lugar, aldehidos aromáticos carbocíclicos, que conducen a colorantes especialmente valiosos. Ejemplos de tales aldehidos son: el benzaldehido, el 2-metilbenzaldehido, el 3-metilbenzaldehido o el 4-metilbenzaldehido, el 4-metoxibenzaldehido, el 3-nitrobenzaldehido, el 2-hidroxibenzaldehido, el 2-clorobenzaldehido o el 4-clorobenzaldehido, el 2,4-diclorobenzaldehido, el 2-cloro-5-sulfobenzaldehido, el 4-dimetilaminobenzaldehido o el 4-dietilaminobenzaldehido, el 2-sulfobenzaldehido, el 3-sulfobenzaldehido o el 4-sulfobenzaldehido y el 2,4-disulfobenzaldehido. Se puede utilizar asimismo aldehidos polinucleares y aromáticos heterocíclicos, por ejemplo el 1-naftaldehido, o el 2-naftaldehido, el pirazolil-2-aldehido, el furfuroil-2-aldehido, el tiofen-2-aldehido, el piridin-3-aldehido, el furfuroil-2-aldehido, el tiofen-2-aldehido, el piridin-3-aldehido, el quinolin-4-aldehido y el benzimidazol-2-aldehido. Además pueden utilizarse asimismo aldehidos alifáticos, por ejemplo el propanol, el clotonaldehido, el butiraldehido, el enantaldehido, fenacetaldehido o el aldehido zinámico.

343250



Las hidrazinas de la fórmula VI son preparables según métodos usuales, por ejemplo al diazoar los ácidosecilamino-bencencarboxílicos correspondientes de la fórmula VII y al reducir sus compuestos diazoicos con sales de ácido sulfuroso:

5. bajo saponificación del ácido N-sulfónico intermediario originado con ácido mineral fuerte o con estannitos alcalinos para formar arilhidrazina de la fórmula VI.

- La condensación de los aldehidos de la fórmula V con las hidrazinas de la fórmula VI para formar las arilhidrazonas de la fórmula III se efectúa muy fácilmente, eventualmente mediante calentamiento en solución acuosa u orgánica.
- 10.

- Como compuestos metilénicos o metílicos dos veces copulables, que contienen tras efectuar la copulación en el átomo de carbono metílico todavía un grupo carboxílico o un sustituyente transformable en uno de tales, se utiliza de preferencia, por ejemplo éster alquílico del ácido fenilformilacético así como el nitrilo correspondiente, además éster alquílico del ácido clorofenilformilacético, éster alquílico del ácido benoilformilacético, éster del ácido fenilcianoacético, éster alquílico del ácido fenilcianoacético, amida del ácido fenilcianoacético, éster alquílico del ácido fenilcianoacético, amida del ácido fenilcianoacético, éster alquílico del ácido alfa-fenilacetico, nitrilo del ácido alfa-fenilacetico o también éster alquílico del ácido alfa-naftilformilacético.
- 15.
 - 20.

25. Como componentes diazoicos de una amina de la fórmula



- VII se citan como fácilmente accesibles: ácido 4- o 5-(2', 4'-dicloro-s-triazinil-6'-amino)-, 4- o 5-(2'-cloro-4'- o 5'-(2',4'-dicloro-s-triazinil-6'-amino)-, 4- o 5-(2'-cloro-4'-sulfofenilamino-3-triazinil-6'-amino)-, 4- o 5-(2',5',6',triacloropirimidil-(4')-amino)-, 4- o 5-(2',3'-dicloroquinoxalin-6'-carbonilamino)-, 4- o 5-(1',4'-dicloroeftalazin-6'-carbonilamino)- 4- o 5-(2',4'-dicloro-quinazolin-6'- o -7'-carbonilamino)-, 4- o 5-(4',5'-dicloropirazin-6'-on-1-il)-beta-propionilamino/2-aminobenceno-1-carboxílico.
- 5.
10. La diazoación de las aminas de la fórmula VII y la copulación con compuestos metilénicos o metínicos dos veces copulables para formar arilhidrazona de la fórmula III, se efectúa según métodos usuales, convenientemente en medio débilmente alcalino y a una temperatura de 0° hasta aproximadamente
15. 40° C.
- La copulación del compuesto diazoico de las aminas de la fórmula II con componentes de copulación de la fórmula III para formar los colorantes de formazan de la fórmula IV, se realiza según métodos conocidos y convenientemente en presencia
20. de un agente introductor de metal, por ejemplo, calcio, magnesio, cinc o agente introductor de cobre. Además se trabaja de preferencia en medio desde débilmente ácido a débilmente alcalino y a una temperatura de 0° a aproximadamente 40° C. Si se utiliza metales alcalinotérreos, éstos se pueden reemplazar
25. muy fácilmente a continuación mediante un metal pesado Me del complejo de formazan formado, por ejemplo mediante calentado

343250



en una solución acuosa u orgánica que contiene la sal de metal pesado.

Como agente introductor de metal pesado Me, con los cuales los compuestos de fomezan exentos de metal de la fórmula

5. fórmula IV se transforman según métodos de por sí conocidos en sus complejos de metal pesado de la fórmula I, se utilizan las sales simples o complejas usuales, convenientemente acuosolubles, de los metales pesados de los números atómicos 24 a 30 de ácidos orgánicos o inorgánicos. Además pueden entrar en
10. consideración las sales acuosolubles de cromo, cobalto, níquel, cinc, manganeso y sobre todo las de cobre o níquel de ácidos minerales o de ácidos grasos inferiores, como sulfato de cobre, acetato de cobre o acetato de níquel. En la utilización de sales de metal pesado de ácidos minerales se trabaja
15. convenientemente en presencia de un agente neutralizador de ácido mineral con el cual entra en consideración en especial hidróxidos o carbonatos alcalinos o sales alcalinas de ácidos grasos inferiores, como por ejemplo, acetato alcalino, o sales alcalinas de ácidos oxigenados de fósforo polibásicos, o amoníaco o bases de nitrógeno terciarias, como por ejemplo, piridina. Eventualmente también se pueden utilizar sales complejas de estos metales.
- 20.

El agente introductor de metal pesado se utiliza en por lo menos la dosis equimolecular, de forma que esté presente por mol de colorante por lo menos un átomo de metal pesado.

25. La metalización se efectúa usualmente hasta el final a tempe-



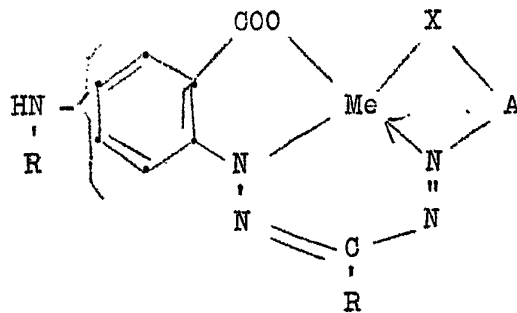
- 19 343250

ratura ambiente; sin embargo es conveniente repetidamente un calentamiento hasta unos 80° C. Sin formador de complejo se realiza la metalización convenientemente a valores de pH de 4 a 8, mientras que en presencia de formadores de complejo,

- 5. como ácido tartárico o ácido cítrico, se trabaja de preferencia a un valor de pH, entre aproximadamente 8 y 14.

Una variante del procedimiento según la invención para la preparación de los nuevos colorantes de formazan reactivos, conteniendo metal pesado, de la fórmula I consiste en

- 10. que un colorante de aminoformazan conteniendo metal pesado de la fórmula VIII



(VIII)

- 15.

en la que

- 20. A, R, R', X y Me tienen la significación citada bajo la fórmula I,

se hace reaccionar con un agente introductor del radical acílico Y reactivo a las fibras para formar un colorante de formazan de la fórmula I y además los componentes de la fórmula

- 25. VIII y del agente de acilación introductor del radical reactivo a las fibras se eligen de forma que A, R e Y en la fór -



- 20
343250

mula I contienen juntas como substituyentes 6 Z a lo sumo.

Los materiales de partida de la fórmula VIII, en la que -NH significa un grupo amino acilable, pueden obtenerse
R'

5. Se por ejemplo mediante saponificación de los colorantes de la fórmula I obtenibles según la invención, en los cuales Y significa un grupo acetílico, o se obtienen asimismo mediante reducción correspondiente de un colorante de fomaazan de la fórmula I que muestra un grupo nitro en lugar del grupo Y-N característico.
R'

Estos colorantes de nitroformazan son preparables según métodos usuales de diazoación, copulación y metalización.

15. Como agente apropiado, introductor del radical Y reactivo a las fibras, se utiliza para esta forma de la realización de acuerdo con la invención, los haluros o anhídridos de los ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos citados en la reseña de Y así como isocianatos e isotiocianatos o halogenotriazinas y halogenodiazinas que muestran más de un átomo de halógeno móvil.

20. La reacción de los colorantes de aminofomazan de la fórmula VIII con el compuesto introductor del radical acílico Y reactivo a las fibras, se efectúa en forma usual, convenientemente en medio acuoso, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos inertes fácilmente eliminables, como
25. cetonas alifáticas inferiores, por ejemplo acetona, y de pre-

343250



ferencia en presencia de agentes metalizadores de ácido mineral, como carbonato sódico o potásico, hidróxido sódico o potásico, fosfato disódico o trisódico, fosfato dipotásico o tripotásico, acetato sódico o potásico o bases de nitrógeno ter-

5. ciarias, como piridina.

Los colorantes de formazan especialmente valiosos, fácilmente accesibles, conteniendo metal pesado y reactivos de acuerdo con la invención, que se caracterizan por buenas propiedades tintóreas, se derivan de colorantes de formazan de la

10. fórmula I que contienen por lo menos 2 y a lo sumo 6, de preferencia de 2 a 4, grupos de ácido sulfónico, y en cuya fórmula Me significa cobre o níquel, A y R significan radicales de la serie bencénica, R' significa hidrógeno, X significa oxígeno e Y significa un radical acílico reactivo a las fibras,
15. en especial el radical de un heterociclo nitrogenado aromático de 6 miembros.

Estos colorantes reactivos especialmente interesantes se obtienen por ejemplo bajo utilización de los componentes de partida previamente citados con substituyentes reactivos
20. a las fibras o convenientemente en la variante del procedimiento según la invención mediante reacción ulterior de colorantes de la fórmula VIII que muestran grupos aminoacilables, con agentes de acilación que introducen radicales Y reactivos a las fibras, en especial con poli-N-heterociclos que
25. muestran cloro móvil, como cloruro de triclorógeno o sus productos de mono-reacción, o tetracloropirimida, con cloruros de ácido carboxílico que muestran anillos de halogenopoliazina,



como cloruro del ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico o 2,4-dicloropirimidin-6-carboxílico, así como su producto de monorreacción.

- La elaboración y el aislado de los colorantes de formazan conteniendo metal pesado, reactivos, obtenibles según la invención, de la fórmula I se efectúa según métodos usuales; Eventualmente se purifican los productos brutos mediante disolución y precipitación.
5. reactivos obtenibles según la invención, de la fórmula I se utilizan para teñir y estampar materias textiles y artificiales de todas clases. Los colorantes de formazan conteniendo metal pesado, según la invención, exentos de grupos acuosolubles pueden utilizarse, por ejemplo, para teñir materias artificiales de todas clases, como lacas, barnices o masas para hilatura de acetyl celulosa o poliamidas sintéticas.

- Los colorantes de formazan conteniendo metal pesado, según la invención, que contienen grupos acuosolubles, como por ejemplo, grupos de ácido carboxílico o de ácido fosfórico y sobre todo de ácido sulfónico, son un polvo oscuro, que es muy soluble en forma de sus sales alcalinas en agua. Son apropiados para teñir y estampar cuero, papel y material fibroso, en especial material fibroso de polipéptidos naturales o sintéticos, como por ejemplo, lano, seda, fibras de poliamida, y poliuretano sintéticos, los colorantes según la invención, que muestran un grupo de ácido sulfónico, de preferen-
10. reactivos obtenibles según la invención, de la fórmula I se utilizan para teñir y estampar materias textiles y artificiales de todas clases. Los colorantes de formazan conteniendo metal pesado, según la invención, exentos de grupos acuosolubles pueden utilizarse, por ejemplo, para teñir materias artificiales de todas clases, como lacas, barnices o masas para hilatura de acetyl celulosa o poliamidas sintéticas.
15. tificiales de todas clases, como lacas, barnices o masas para hilatura de acetyl celulosa o poliamidas sintéticas.

- Los colorantes de formazan conteniendo metal pesado, según la invención, que contienen grupos acuosolubles, como por ejemplo, grupos de ácido carboxílico o de ácido fosfórico y sobre todo de ácido sulfónico, son un polvo oscuro, que es muy soluble en forma de sus sales alcalinas en agua. Son apropiados para teñir y estampar cuero, papel y material fibroso, en especial material fibroso de polipéptidos naturales o sintéticos, como por ejemplo, lano, seda, fibras de poliamida, y poliuretano sintéticos, los colorantes según la invención, que muestran un grupo de ácido sulfónico, de preferen-
20. rico y sobre todo de ácido sulfónico, son un polvo oscuro, que es muy soluble en forma de sus sales alcalinas en agua. Son apropiados para teñir y estampar cuero, papel y material fibroso, en especial material fibroso de polipéptidos naturales o sintéticos, como por ejemplo, lano, seda, fibras de poliamida, y poliuretano sintéticos, los colorantes según la invención, que muestran un grupo de ácido sulfónico, de preferen-
25. da, y poliuretano sintéticos, los colorantes según la invención, que muestran un grupo de ácido sulfónico, de preferen-



343250

cia un grupo alquílico sulfonílico inferior o un grupo sulfamilo, poseen frente a la lana y el material que tintóreamente se comporta similarmente, una afinidad muy buena y por ello sube reiteradamente ya en baño desde neutro hasta débilmente

5. ácido. Eventualmente la solubilidad al agua de tales colorantes se eleva todavía mediante adición de humectantes o dispersantes anionactivos o no-ionógenos o de agentes mezcladores.

Para teñir material fibroso proteínico se utilizan los colorantes reactivos ventajosamente en baño débilmente ácido,

10. por ejemplo en baño débilmente acético. A menudo es indicada la adición de compuestos que contienen nitrógeno básico, por ejemplo de compuestos amónicos policuaternarios. La tinción se somete ventajosamente todavía a un post-tratamiento con agentes ligadores de ácido mineral, como por ejemplo amoniacal o
15. hexametilentetramina.

- Los nuevos colorantes de formazan reactivos, obtenibles según la invención, de la fórmula I son apropiados en especial para teñir y estampar material de celulosa al natural y regenerada, como lana celulósica, yute, ramio, cáñamo y sobre todo
20. algodón. Para obtener una solubilidad suficiente los colorantes en este caso deben contener en general por lo menos 2, de preferencia de 3 a 4 grupos acuosolubles, formadores de sal que disocian ácido en agua, como grupos de ácido sulfónico o carboxílicos.

25. Se tiñe a estos materiales con los colorantes de formazan reactivos obtenibles según la invención, según métodos co-

343250



- nocidos. El material de celulosa se impregna o estampa a temperaturas bajas, por ejemplo de 20 a 50° C, con la solución de colorante eventualmente espesada, y luego se fija el colorante mediante tratamiento con agentes ligadores de ácido. Como
5. tales pueden entrar en consideración, por ejemplo, el carbonato sódico, el carbonato potásico, fosfato disódico y trisódico, lejía de sosa, y a temperaturas por encima de 50° C así mismo bicarbonato potásico o sódico. Las materias impregnadas en lugar de someterlas a un post-tratamiento alcalino, el agente
10. ligador de ácido puede añadirse de preferencia en forma de carbonatos alcalinos en varios casos asimismo ya en el baño de impregnación o pasta de estalpar y luego efectuar el relevado de la tinción mediante breve calentamiento o vaporizado a temperaturas por encima de 100° a 160° C o mediante largo reposo
15. a temperatura ambiente. La adición de agentes hidrótopos a las pastas de estalpar y baños de impregnación es ventajoso en este procedimiento, por ejemplo la adición de urea en dosis de 10 a 200 gramos por litro de agente de teñido.
- Además se puede teñir el material celulósico con colorantes según la invención según el procedimiento de extracción cuando el baño de teñido que contiene la celulosa a y
20. teñir se aporta a un baño mayor y ligeramente a temperatura elevada, en el que se halla un agente ligador de ácido y eventualmente asimismo sales neutras, como por ejemplo cloruro
25. sódico o sulfato sódico, el baño de teñido se calienta paulatinamente a una temperatura de 40 a 100° C y se conduce a esta



- 25 - 343250

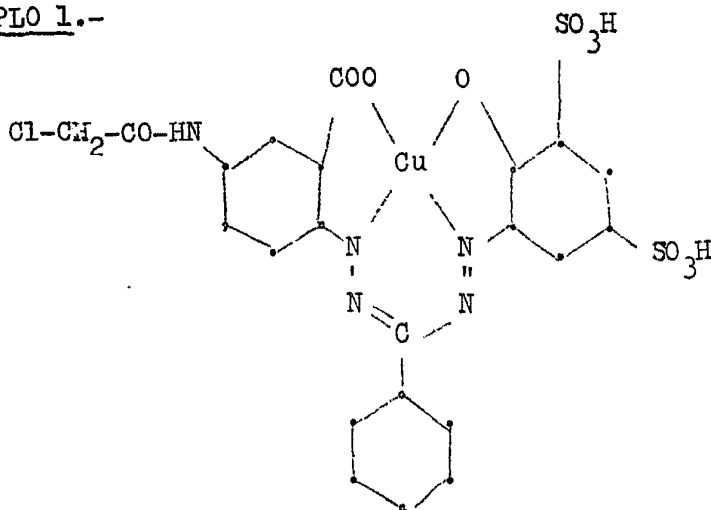
temperatura hasta el final al proceso de teñido. Las sales neutras aceleradoras de la extracción del colorante pueden adicionarse al baño eventualmente asimismo después de alcanzar la temperatura de baño apropiada.

5. Mediante el tratamiento con agentes ligadores de ácido se enlazan los nuevos colorantes reactivos en la fibra, y en especial las tinciones de celulosa se caracterizan por solidez a la humedad tras el saponificado, con el objeto de eliminar el colorante no fijado.
10. Los colorantes reactivos según la invención se caracterizan por su elevada intensidad de color y sobre todo por sus tonos de color puros. Las tinciones de color intenso producidas con colorantes según la invención son de azul puro a verde. Se caracterizan en especial por solidez muy buena a la luz y al roce, y solidez sobresaliente a la humedad, como por ejemplo, la buena solidez al lavado, a los álcalis, al batanado y al sudor. Además las tinciones son homogéneas y muestran una estabilidad elevada y esperada frente a los fenómenos de reducción por hervido. Los colorantes reactivos según la invención
20. muestran además un rendimiento elevado a la fijación, el colorante no fijado se elimina fácilmente por lavado, lo que es una de las provisiones esenciales para la buena solidez a la humedad, y las tinciones son estables frente a los aprestos usuales de resinas artificiales.
25. Otros detalles se conocen por los ejemplos siguientes. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

343250



EJEMPLO 1.-



5.

22,9 gramos de ácido 2-amino-5-cloroacetilaminobenzoi-
 10. co se disuelven en forma neutra en 300 cc. de agua y se diazoa
 de 0 a 10° con 6,9 gramos de nitrito sódico y 40 cc. de ácido
 clorhídrico 10-n bajo adición de hielo. La suspensión diazóni-
 ca se adiciona luego a gotas de 0 a 10°, a una suspensión
 de 20,4 gramos de éster etílico del ácido fenilformilacético
 15. en 200 cc de agua, 250 cc de dioxano y 10,5 cc de solución
 de hidróxido sódico 10-n. Durante la adición del compuesto
 diazónico se mantiene la mezcla reaccional siempre en forma
 fenoleftaleinalcalina mediante mezcla con carbonato sódico.
 Tras finalizar la copulación la mezcla de copulación se ca-
 20. lienta a 30-35°, se trata con 10,5 cc de solución de hidróxido
 sódico 10-n y se agita durante 3 horas a 30-35°, con lo cual
 el grupo éster se saponifica totalmente. La solución de produc-
 to de saponificación formado se mantiene ácida con ácido acéti-

25.



- 27 - 343250

- co , se trata con 15 gramos de acetato sódico y 100 cc de solución de sulfato cúprico 1-n y a continuación se adiciona en forma de porciones a 0-5^o la suspensión diazónica, obtenida mediante diazoación de 26,9 gramos de ácido 2-hidroxi-1-amino-bencen-3,5-disulfónico con 30 cc de ácido clorhídrico y 6,9 gramos de nitrito sódico. Se forma el complejo de cobre de la fórmula precedente, que precipita mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódica diluida y se seca en vacío a 80^o.
10. Representa un polvo oscuro, que se disuelve en agua con color azul. Tíñe fibras de poliamida naturales y sintéticas en baño acético en tonos de color puros azul verdosos, que son muy sólidos a la luz y a la humedad.
- Se obtienen colorantes con propiedades similares cuando se utilice en igual forma de trabajo, en lugar de los componentes utilizados en ejemplo 1 precedente, cada una de las dosis equivalentes de uno de los componentes relacionados en las columnas II, III, IV y V de la siguiente Tabla I. En la última columna se indican los tonos de color de las tinciones obtenidas con los complejos metálicos de formazan correspondientes sobre poliamida natural y sintética.
- 15.
- 20.



5.

10.

15.

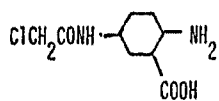
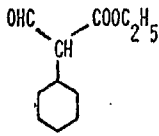
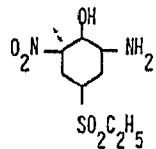
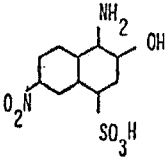
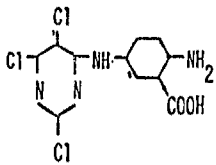
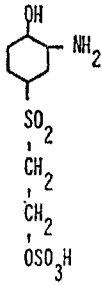
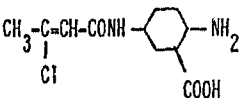
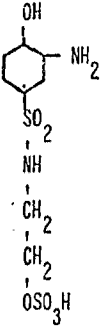
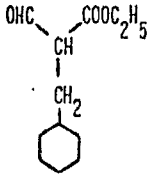
20.

25.

Nº	1º componente diazoico	Componente de copulación	2º componente diazoico	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de poliamida natural y sintética
1	<chem>ClCH2CONH-C6H3(COOH)(NH2)</chem>	<chem>OHC-CH(COOC2H5)-C6H11</chem>	<chem>HO3S-C6H3(OH)(NH2)(SO2CH3)</chem>	Cu	azul verdoso
2	id.	id.	<chem>HO3S-C6H3(OH)(NH2)(Cl)</chem>	id.	id.
3	id.	<chem>OHC-CH(COOC2H5)-C6H10(Cl)</chem>	<chem>OH-C6H4(NH2)(SO3H)</chem>	id.	azul
4	id.	<chem>OHC-CH(COOC2H5)-C6H4(Cl)2</chem>	<chem>O2N-C6H3(OH)(NH2)(SO3H)</chem>	id.	azul verdoso
5	<chem>BrCH2CONH-C6H3(COOH)(NH2)</chem>	<chem>OHC-CH(COOC2H5)-C6H11</chem>	<chem>OH-C6H4(NH2)(SO2NH2)</chem>	Co	id.
6	<chem>CH2=C(Br)CONH-C6H3(COOH)(NH2)</chem>	id.	<chem>OH-C6H4(NH2)</chem>	Cr	verde
7	<chem>CH2BrCHBrCONH-C6H3(COOH)(NH2)</chem>	id.	<chem>OH-C6H4(NH2)(SO2CH3)</chem>	Cr	id.
8	id.	id.	<chem>OH-C6H4(NH2)</chem>	Co	verde azulado

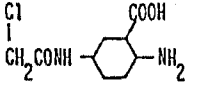
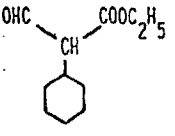
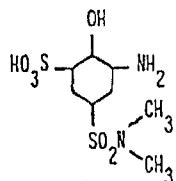
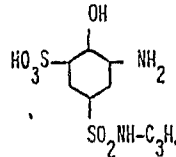
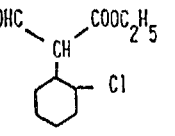
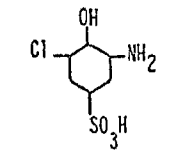
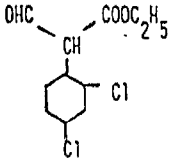
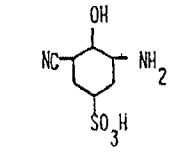
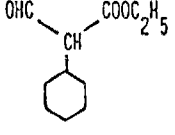
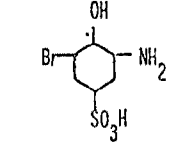
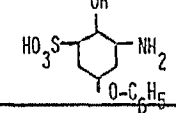
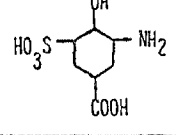
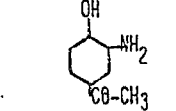
343250



No	1º componente diazoico	Componente de copulación	2º componente diazoico	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de poliamida natural y sintética
5: 9				Cu	azul
10.	id.	id.		Cu	verde
15.		id.		Cu	azul sobre algodón
20.		id.		Cu	id.
25.	id.		id.	Cu	id.

343250

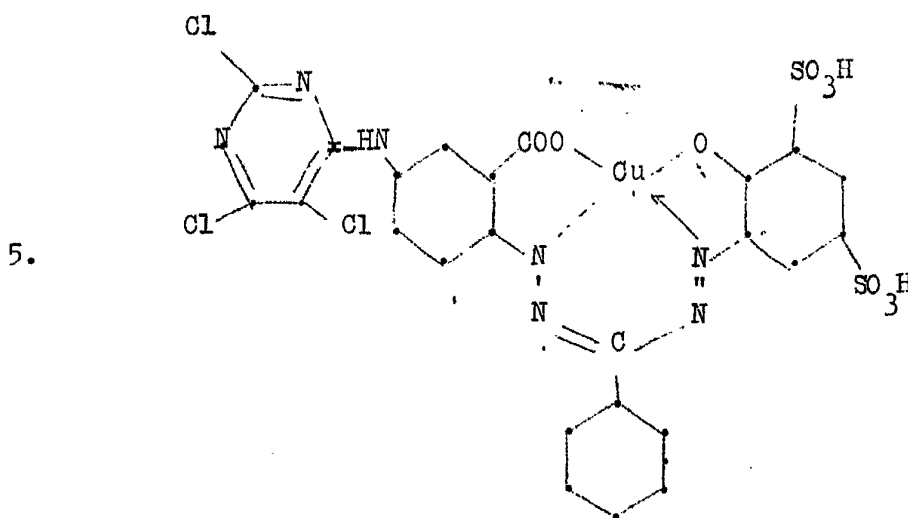


Nº	1º componente diazoico	Componente de copulación	2º componente diazoico	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de poliamida natural y sintética
5. 14				Cu	azul verdoso
10. 15	id.	id.		id.	id.
15. 16	id.			id.	azul
15. 17	id.			id.	azul verdoso
20. 18	id.			Co	id.
20. 19	id.	id.		Cr	verde
20. 20	id.	id.		Cr	id.
20. 21	id.	id.		Co	verde azulado

343250



EJEMPLO 2.-



63,8 gramos de colorante obtenido a partir del ácido 2-amino-5-acetil-aminobenzoico, éster etílico del ácido fenilformilacético, sulfato de cobre y ácido 2-hidroxi-1-aminobenzo-3,5-disulfónico según las indicaciones del ejemplo 1, se disuelve en 100 cc de agua hasta neutralidad a 90-95º, se trata con 50 gramos de hidróxido sódico y 100 cc de dioxano y se agita durante 5 horas a 95-98º. El complejo de cobre del colorante de aminoformazan formado precipita mediante adición de sal común en la solución caliente, se enfría bajo agitación a 20-25º se filtra, y el género de noche se disuelve de nuevo en 800 cc de agua a 60-65º. A esta temperatura se entremezclan a continuación en el término de 1 hora 21,8 gramos de 2,4,5,6-tetracloropirimidina, con la cual mediante adición simultánea de carbonato sódico se mantiene siempre el vapor de pH de la mezcla fraccional de 6,0 6,5. Cuando ya no es apreciable nin-

15.

20.

25.



- 32 **343250**

gui grupo amino libre, precipita el colorante reactivo formado de la fórmula precedente con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de sal común y se seca en vacío a 80±85°.

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

5.

Tiñe fibras de celulosa natural o regenerada en gran baño, en presencia de un agente ligador de ácido, en tonos puros azul verdosos, que son tras un tratamiento con solución jabonosa hirviendo muy sólidos a la luz y a la humedad.

10.

Se obtienen colorantes con propiedades similares cuando los colorantes de formazan obtenidos según la forma de trabajo del Ejemplo 1 bajo utilización de las dosis equivalentes de los componentes relacionados en las columnas II, III, IV y V de la siguiente Tabla II, se saponifican como se indica en el

15.

Ejemplo 2 y a continuación se hacen reaccionar con dosis equivalentes del agente de acilación indicado en la columna VI.

En la última columna se indican los tonos de color de las tinciones obtenidas sobre celulosa con los complejos de formazan reactivos correspondientes.

20.

Tabla II

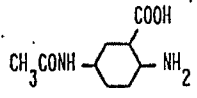
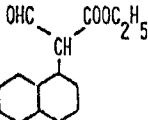
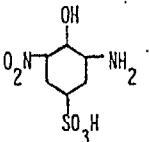
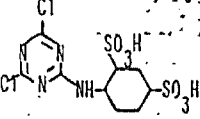
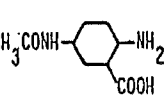
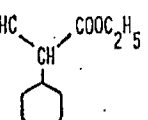
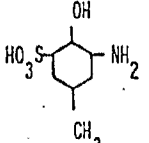
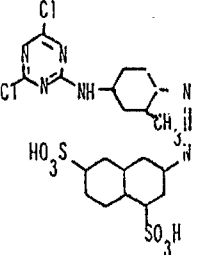
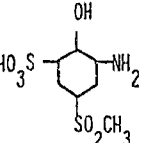
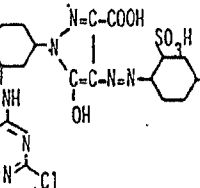
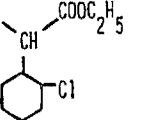
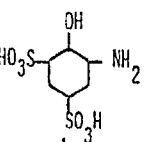
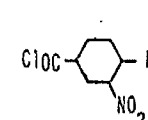
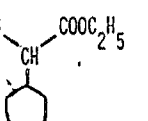
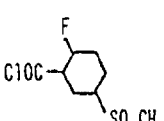
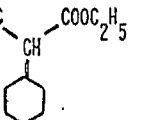
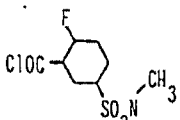
343250



Nº	1º componen- te diazoico	Componente de copula- ción	2º componen- te diazoico	Metal forma- dor de com- plejo	Agente de acilación	Tono de color sobre fibras de celu- losa
5.	<chem>CC(=O)Nc1ccc(C(=O)O)c1</chem>	<chem>O=C(C)C(=O)OCC1CCCCC1</chem>	<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)c(S(=O)(=O)O)c1</chem>	Cu	<chem>Clc1nc(Cl)c(Cl)n1</chem>	azul verdoso
	id.	id.	<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)c(S(=O)(=O)O)c1</chem>	id.	<chem>Clc1nc(Cl)n1</chem>	id.
10.	id.	id.	<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)c(S(=O)(=O)N(C)C)c1</chem>	id.	<chem>Clc1nc(Cl)n1</chem>	id.
	id.	<chem>O=C(C)C(=O)OCC1CCCCC1Cl</chem>	<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)c(S(=O)(=O)O)c1</chem>	id.	<chem>ClC(=O)C(=O)C(Cl)C</chem>	id.
15.	<chem>CC(=O)Nc1ccc(C(=O)O)c1</chem>	id.	<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)c(S(=O)(=O)O)c1</chem>	id.	<chem>BrC(=O)C(Br)C</chem>	id.
20.	id.	<chem>O=C(C)C(=O)OCC1CCCCC1Cl</chem>	<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)c(S(=O)(=O)O)c1</chem>	id.	<chem>ClC1=NC2=CC=CC=C2N=C1Cl</chem>	id.
25.	id.	<chem>O=C(C)C(=O)OCC1CCCCC1</chem>	<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)c(S(=O)(=O)N)c1</chem>	Ni	<chem>ClC(=O)C(F)(F)C(F)F</chem>	violeta
	<chem>CC(=O)Nc1ccc(C(=O)O)c1</chem>	id.	<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)c(S(=O)(=O)O)c1</chem>	Cu	<chem>Clc1nc(Cl)c(C(=O)Cl)n1</chem>	azul verdoso

343250



Nº	1º componen- te diazoico	Componente de copula- ción	2º componen- te diazoico	Metal forma- dor de com- plejo	Agente de acilación	Tono de color sobre fibras de celu- losa
5.				Cu		azul ver- doso
10.				Cu		verde
15.	id.	id.		Cu		id.
20.	id.			Cu		azul
25.	id.		id.	Cu		id.
25.	id.		id.	Cu		id.

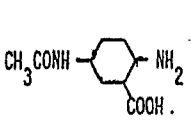
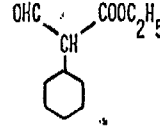
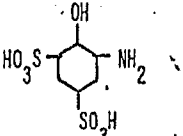
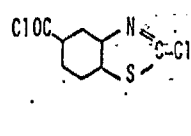
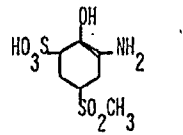
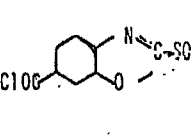
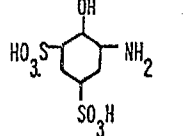
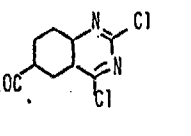
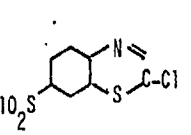
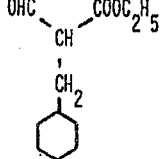
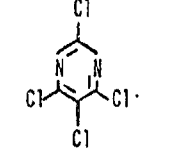


343250

5.

10.

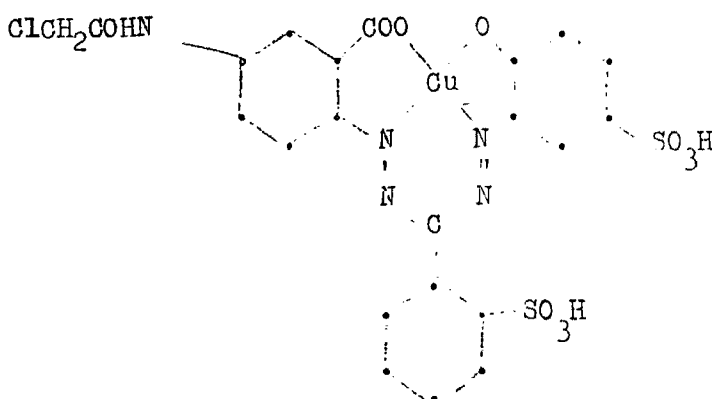
15.

Nº	1º componen- te diazoico	Componente de copula- ción	2º componen- te diazoico	Metal forma- dor de com- plejo	Agente de acilación	Tono de color sobre fibras de celu- losa
15				Cu		azul
16	id.	id.		Cu		"
17	id.	id.		Cu		"
18	id.	id.	id.	Cu		"
19	id.		id.	Cu		"

343250



- 36 -

EJEMPLO 3.-

10. 41,1 gramos de arilhidrazona, obtenida mediante condensación de ácido 2-hidrazino-5-cloroacetilaminobenzoico con ácido benzaldehído-2-sulfónico, se empastan en 500 cc de agua a 20-25° y se disuelve con una solución acuosa de hidróxido sódico a un pH de 8,0 a 8,5. Tras adición de 40 gramos de carbonato sódico se dejan afluir simultáneamente 100 cc de una
15. solución acuosa de sulfato de cobre 1-n y la suspensión diazónica acuosa obtenida mediante diazoación de 18,9 gramos de ácido 2-hidroxi-1-aminobencen-5-sulfónico. Así que finaliza la copulación, la mezcla reaccional, se calienta a 60-65°, se trata con 100 cc de amoníaco al 25% y se agita durante 3 horas a
20. 60-65°. Se origina el complejo, de cobre de la fórmula precedente, que precipita mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluida y a continuación se seca en vacío a 80°.

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



Tiñe fibras de poliamida natural y sintética en baño débilmente ácido en tonos puros, azul rojizo, que son muy sólidos a la luz y a la humedad.

Colorantes con propiedades similares se obtienen cuando se utiliza en lugar de los componentes utilizados en el Ejemplo, dosis equivalentes de los componentes relacionados en las columnas II, III, IV o bien V de la siguiente Tabla III y se procede usualmente en la forma descrita en el Ejemplo. La última columna da el tono de color de las tinciones obtenidas con los colorantes de formazan correspondientes sobre fibras de poliamida natural y sintética.



Tabla III **343250**

Nº	Hidrazona de		Componente diazoico	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de poliamida natural y sintética	
	Componente de hidrazina	Componente formílico				
5.	1				Cu ...	azul rojizo
10.	2	id.	id.		Co	verde
	3	id.			Cu	azul rojizo
15.	4	id.			Cu	azul verdoso
20.	5				Cr	verde
25.	6				Cu	azul rojizo

343250



No	Hidrazona de		Componente diazoico	Metal de complejo	Tono de color sobre fibras de poliamida natural y sintética	
	Componente de hidrazina	Componente formilico				
5.	7				Cu	azul rojizo
10.	8	id.			Cu	verde
	9	id.	id.		Cu	azul
15.	10	id.			Cu	id.
20.	11	id.			Cu	azul sobre algodón
25.	12	id.			Cu	id.

343250



Nº	Hidrazona de		Componente diazoico	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de poliamida natural y sintética
	Componente de hidrazina	Componente formilico			
5.				Cu	azul
				Co	id.
10.	id.			Cu	gris
	id.			Cu	verde azul
15.	id.			Cr	azul
	id.			Cu	id.
20.				Cu	id.



343250

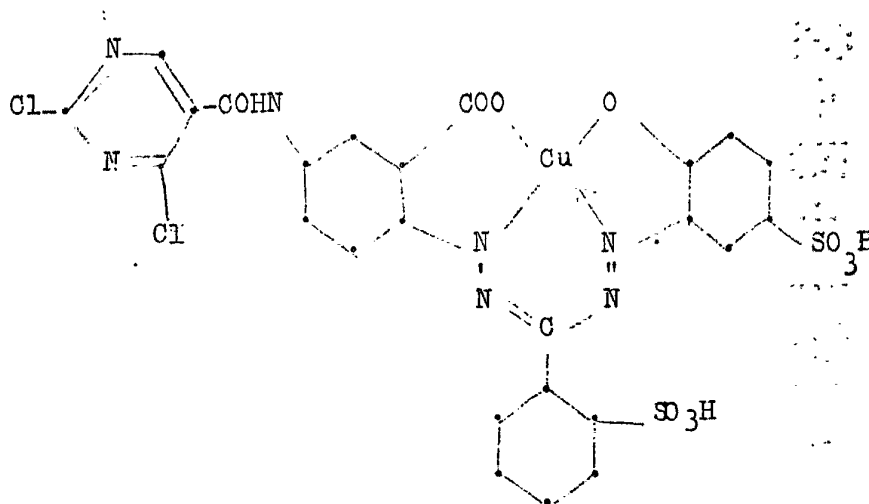
Nº	Hidrazona de		Componente diazoico	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de poliamida natural y sintética
	Componente de hidrazina	Componente formilico			
5. 20				Cu	azul
10. 21	id.			Cu	id.
22	id.			Cu	id.
15. 23				Cu	id.
20. 24	id.			Cu	id.
25. 25					



343250

EJEMPLO 4.-

5.



10.

63,8 gramos del colorante obtenido a partir de ácido 2-hidrazino-5-acetil-aminobenzoico, ácido benzaldehído-2-sulfónico, sulfato de cobre y ácido 2-hidroxi-1-aminobencen-5-sulfónico según los datos del Ejemplo 3 (correspondiente a 1/10 moles) se disuelven en forma de la sal sódica en 1000 cc de agua a 90-95°, se trata con 50 gramos de hidróxido sódico y se agita durante 5 horas a 95-96°, después de lo cual se saponifica totalmente el grupo acetilamino. El complejo de cobre del colorante de aminoformazan formada precipita con cloruro sódico, se filtra a 20-25°, se lave con solución diluida de cloruro sódico, y se disuelve de nuevo a 30-35° en 1000 cc de agua. Tras el enfriado de la solución a 0-5° se adicionan en el término de 1 hora en forma de gotas 21,2 gramos de cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidina-5-carboxílico y mediante

15.

20.



- 43 - **343250**

adición a gotas simultánea de carbonato sódico acuoso se mantiene siempre el valor de pH de la mezcla reaccional a 6,0-6,5. Cuando ya no es apreciable ningún grupo amino libre, precipita el colorante reactivo obtenido de la fórmula precedente con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 40-45°. Representa un polvo obscuro, que se disuelve en agua con color azul.

5. Se fulardea algodón con una solución que contiene por 1000 cc de agua, 20 gramos del colorante anterior, 10 gramos de bicarbonato sódico y 100 gramos de urea, se expone durante 10. 15 segundos a un calentamiento seco de 140° y a continuación se saponifica hirviendo durante 10 minutos con lo que se obtiene una tinción azul rojiza, brillante, de color intenso, que es muy sólida a la luz y a la humedad.

15. En la Table IV, las columnas II, III, IV y VI, contienen componentes, que según el Ejemplo 3 forman los colorantes de formazan y según el Ejemplo 4 saponifican y se transforman con los agentes de acilación indicados en la columna V en colorantes reactivos. En la columna VII se indica el tono de color de las tinciones de los colorantes reactivos sobre fibras de celulosa. 20.



343250

Tabla IV

Nº	Hidrazona de		Componente diazoico	Agente de acilación	Metal de formación de complejo	Tono de color sobre fibras de celulosa
	Componente de hidrazina	Componente forméico				
5. 1					Cu	azul rojizo
10 2	id.	id.	id.		id.	id.
15 3	id.	id.			id.	id.
4	id.	id.	id.		id.	id.
20 5	id.	id.	id.		id.	id.



343250

Nº	Hidrazona de		Componente diazoico	Agente de acilación	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de celulosa
	Componente de hidrazina	Componente formilico				
5 6					Cu	azul rojizo
7	id.	id.			id.	id.
10 8	id.	id.			id.	id.
15 9					id.	azul verdoso
20 10	id.	id.	id.		id.	id.
25 11	id.	id.			id.	id.



343250

Nº	Hidrazona de		Componente diazoico	Agente de acilación	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de celulosa
	Componente hidrazina	Componente formálico				
5 12					Cu	azul verdoso
10 13		id.	id.		id.	id.
14	id.				id.	id.
15 15	id.	id.	id.	$\text{Cl-COCH} = \text{C} - \text{CH}_3$ Cl	id.	id.
20 16	id.				id.	id...
17	id.	id.			id.	id.
25 18	id.	id.			id.	id.

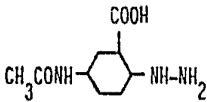
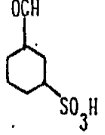
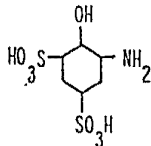
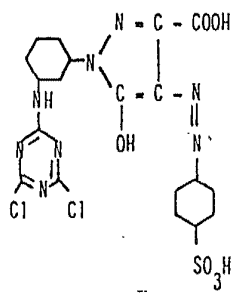
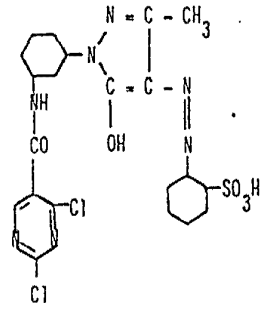
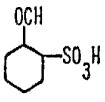
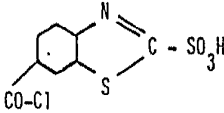
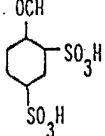
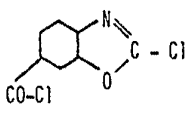
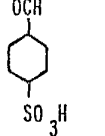
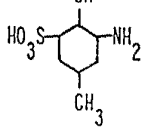
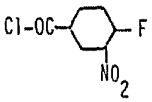
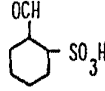
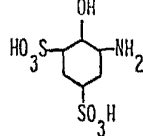
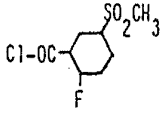
343250



Nº	Componente de Hidrazina	Componente de Componente formiico	Componente diazoico	Agente de acilación	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de celulosa
19					Cu	azul verdoso
20	id.	id.	id.		id.	id.
21	id.				id.	verde
22	id.	id.			id.	verde

343250



Nº	Componente de hidrazina	Componente de hidrazona de formélico	Componente diazoico	Agente de acilación	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de celulosa
5.					Cu	verde
10	id.	id.	id.		id.	id.
15	id.		id.		id.	azul
20	id.		id.		id.	id.
25	id.				id.	id.
25	id.				id.	id.

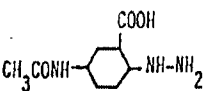
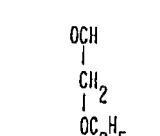
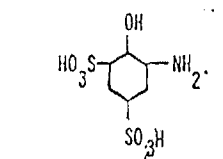
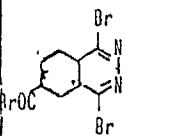
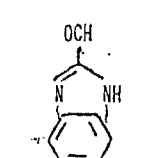
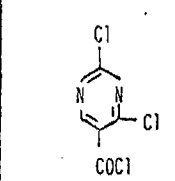
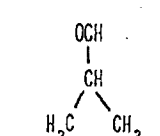
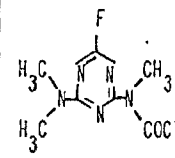
343250



Nº	Componente de hidrazina	Hidrazona de Componente Formúlico	Componente diazoico	Agente de acilación	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de celulosa
5. 29					Cu	azul
10 30	id.		id.		id.	gris
15 31	id.				id.	azul
20 32	id.				id.	verde-azul
33	id.		id.		id.	id.
34	id.				id.	azul
35	id.				id.	id.

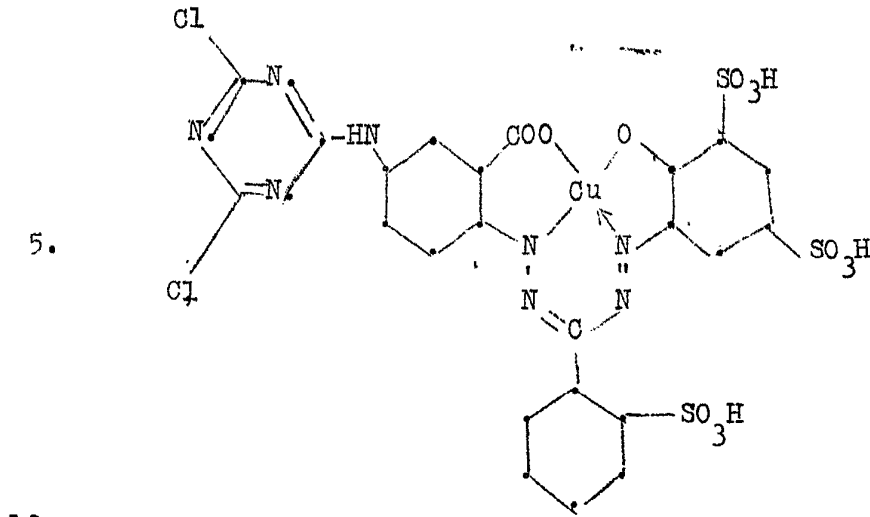
343250



Nº	Componento de hidrazina	Hidrazona de Componento formaldeico	Componente diazoico	Agente de acilación	Metal dor de complejo	Tono de color so bre fibras de celu-losa
5. 36					Cu	azul
10 37	id.		id.		id	id.
38	id.		id.		id.	id.



EJEMPLO 5.-



36,5 gramos de arilhidrazona obtenida mediante condensación de ácido 5-nitro-2-hidrazinobenzoico con ácido benzaldehído-2-sulfónico se empaestan en 500 cc de agua de 20-25° y se disuelve con una solución acuosa de hidróxido sódico a un

15. valor de pH de 8,0-8,5. La solución se trata luego consecutivamente con 40 gramos de carbonato sódico y la suspensión diazónica acuosa obtenida mediante diazoación de 18,9 gramos de ácido 2-hidroxi-1-aminobencen-3,5-disulfónico y se adiciona a gotas a continuación 100 cc de una solución de sulfato de

20. cobre 1-m en el término de 1 hora. Tras 2 horas de agitación a 20-25°, la mezcla reaccional se calienta a 40-45°, el valor del pH de la solución se regula a 9,0-9,5 con solución acuosa concentrada de hidróxido sódico, se trata con 19,5 gramos de sulfuro sódico exento de agua y se agita durante 2 horas a 40-45°,

25. es decir hasta finalizar la reducción. Luego se adiciona a gotas



- 52 - 343250

- con objeto de retrogradación del colorante complejo desmetalizado durante la reducción, 100 cc de solución de sulfato de cobre uno molar y la mezcla se agita durante 18 horas a 40-45°. La mezcla reaccional se trata a continuación con 10 gramos de
5. carbón animal y se planifica por filtración. El colorante de amino-formazan originado precipita mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución acuosa de cloruro sódico y el género del noche se disuelve hasta neutralidad en 500 cc de agua a 20-25°.
10. Esta solución se adiciona a gotas a 0-5° en el término de 2 horas en una dispersión acuosa de 22,2 gramos de cloruro de triclanógeno, obtenida mediante goteado de una solución de 22,2 gramos de cloruro de triclanógeno en 150 cc de acetona sobre una mezcla de hielo y agua. Durante el goteado de la
15. solución de colorante se mantiene el valor de pH de la mezcla reaccional a 2,5-3,0 mediante adición de acetato sódico. Cuando no es perceptible ningún grupo amino libre, precipita el colorante reactivo obtenido de la fórmula precedente con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución diluida de cloruro
20. sódico y se seca en vacío a 40-45°.
- Representa un polvo oscuro, que se disuelve en agua con color azul.
- Se fulardea algodón con una solución, que contiene por 1000 cc. de agua, 20 gramos del colorante anterior, 20
25. gramos de carbonato sódico y 50 gramos de cloruro sódico,



se enrolla, se almacena durante 4 horas y a continuación se saponifica hirviendo durante 10 minutos, y así se obtiene una tinción pura y oscura, azul rojiza, que tras el saponificado es de muy buena solidez a la luz y al lavado.

Se obtienen colorantes con propiedades similares, cuando se utiliza en lugar de los componentes utilizados en este ejemplo, dosis equivalentes de los componentes relacionados en las columnas II, III, IV, V y VI de la siguiente Tabla V y se procede usualmente como se indica en el Ejemplo. En la última columna de la Tabla se indican los tonos de color de las tinciones obtenidas con los colorantes de formazan correspondientes sobre celulosa o bien sobre poliamida.



Tabla V. 343250

nº	Hidrazona de Componente de hidrazina	Componente fórmilico	Componente diazoico	Agente de acilación	Metal formador de complejo	Tono de color sobre fibras de celulosa o bien de poliamida
1					Cu	azul rojizo
5. 2	id.				Ni	violeta
10 3	id.				Cu	azul verdoso
15 4	id.				Cu	id.
5 5	id.			$\text{Cl-CH}_2\text{-CO-Cl}$	Cu	azul rojizo sobre poliamida
20 6	id.	id.	id.	$\text{CH}_2\text{Br-CHBr-CO-Cl}$	Cu	id.
7	id.			$\text{CH}_2\text{Cl-CHCl-CO-Cl}$	Cu	azul sobre poliamida
25 8	id.	id.	id.	$\text{CH}_2\text{=C(Br)-CO-Cl}$	Cu	id.
9	id.			$\text{CH}_2\text{Br-CHBr-CO-Cl}$	Co	verde sobre poliamida

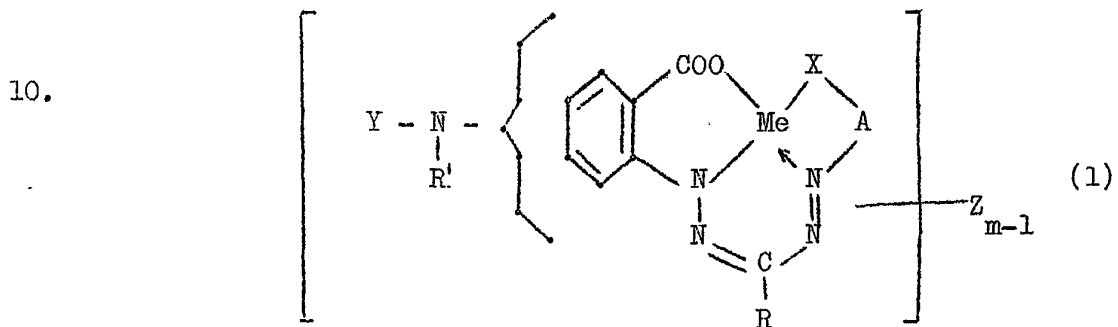


343250

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 10582/66 del 21 de Julio de 1967.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes de formazán reactivos conteniendo metal pesado, caracterizado porque se obtiene un colorante de formazán de la fórmula general I



15. en la que

A significa el radical de un componente diazoico, que contiene X en posición orto al enlace azoico,

X significa un sustituyente ligador de metal

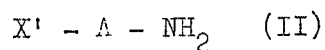
- 20.



343250

- R significa un radical hidrocarburo alifático, eventualmente sustituido, un radical cicloalifático o un radical aromático carbónico o heterocíclico,
5. R' significa hidrógeno o un grupo alquílico inferior,
- Y significa un radical acílico que constituye con el substrato por lo menos un enlace covalente,
10. Z significa un grupo acuoso soluble, formador de sal, ácido disociante en agua,
- Me significa un metal pesado de número atómico 24 a 30 y
- m un número entero positivo de valor 7 a lo sumo,
15. al copular el compuesto diazoico de una amina de la fórmula general II

20.



en la que

A tiene la significación indicada bajo la fórmula I y

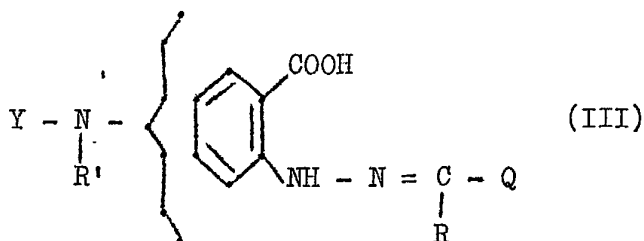
= 57 =

343250



X' significa un grupo metalizable o un sustituyente transformable en un grupo metalizable, con un componente de copulación de la fórmula general III

5.



en la que

10.

Y, R' y R tienen la significación indicada en la fórmula I y

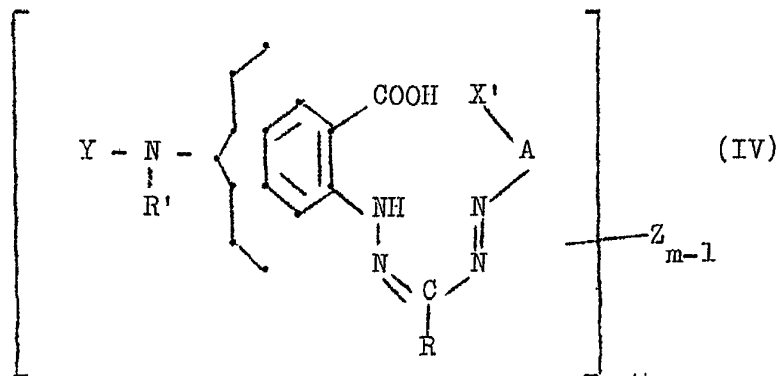
Q significa hidrógeno o un sustituyente reemplazable por copulación azoica,

para formar un colorante de formazán de la fórmula general IV,

15.

ral IV,

20.



343250



en la que

A, R, R', Y, Z y m tienen la significación indicada en la fórmula I,

X' tiene la significación indicada en la fórmula II,

5.

en donde los componentes de las fórmulas II y III se eligen de tal forma que el colorante de formazán de la fórmula IV contenga 6 Z a lo sumo y el colorante de formazán obtenido de la fórmula IV se hace reaccionar simultáneamente o a continuación con un agente introductor

10.

de un metal pesado Me para formar un colorante de formazán de la fórmula I.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un componente diazoico de una amina de la fórmula II, en la que A significa un radical O-fenilénico eventualmente sustituido posteriormente y X' significa un grupo hidroxílico.

15.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de un componente diazoico de una amina de la fórmula II, en la que A significa un radical alifático o-fenilensulfónico.

20.

4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por la utilización de un componente de copulación de la fórmula III, en la que R significa



343250

un radical carbocíclico-aromático de dos núcleos a lo sumo y R' significa hidrógeno.

5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por la utilización de un componente de copulación de la fórmula III, en la que R significa un radical benéico, que puede estar sustituido ulteriormente con uno o dos grupos de ácido sulfónico y/o halógeno o grupos alquílicos.

10. 6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por la utilización de un agente cesor de cobre o níquel como agente introductor de un metal pesado.

15. 7. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por la utilización de un componente de copulación de la fórmula III, en la que el grupo Y-N se halla en posición para el grupo de hidrazona.
R'

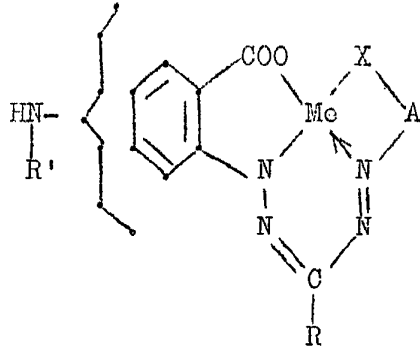
20. 8. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el componente diazoico de una amina de la fórmula general II y el componente de copulación de la fórmula III se eligen de forma que m es 3 por lo menos y 5 a lo sumo.

343250



9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque un colorante de aminoformazán conteniendo metal pesado, de la fórmula VIII

5.



(VIII)

10. en la que

A, R, R' X y Me tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

se hace reaccionar con un agente introductor del radical acílico Y reactivò a las fibras para formar un colorante de formazán de la fórmula I y además los componentes

15.

de la fórmula VIII y el agente de acilación reductor del radical reactivo a las fibras se eligen de forma que A, R e Y contengan juntas las fórmulas I como sustituyente 6 Z a lo sumo.

20.

10. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado por la utilización de heterocíclico aromá-

= 61 =

343250 343250

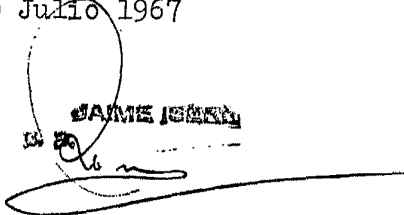


tico nitrogenado de 6 miembros que muestra cloro varias veces móvil o un haluro de ácido carboxílico que muestra una halopoliazina como el compuesto introductor de radical Y reactivo a las fibras.

5. 11. Procedimiento, según las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado por la utilización de cloruro de triarógeno o su producto de monotransformación como el compuesto introductor del radical Y reactivo a las fibras.
10. 12. Procedimiento, según las reivindicaciones 9 y 10 caracterizado por la utilización de tetracloropirimidin; o de cloruro de ácido 2,4-dicloro-pirimidin-5-carboxílico o 2,4-dicloro-pirimidin-6-carboxílico o sus productos de monotransformación como el compuesto introductor del radical Y reactivo a las fibras.
15. 13. Procedimiento para la preparación de colorantes de formazón reactivos conteniendo metal pesado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 61 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Ladrid, a 20 Julio 1967
p a.


JAIWE JORRRA

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ