

1-2766

363.023



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, FIBRORREACTIVOS, 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 y valiosos colorantes de formazan, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, procedimiento para la preparación de estos colorantes, su utilización para teñir o estampar materiales orgánicos, en especial material textil, así como producto industrial, el material teñido o bien estampado bajo utilización de los nuevos colorantes.

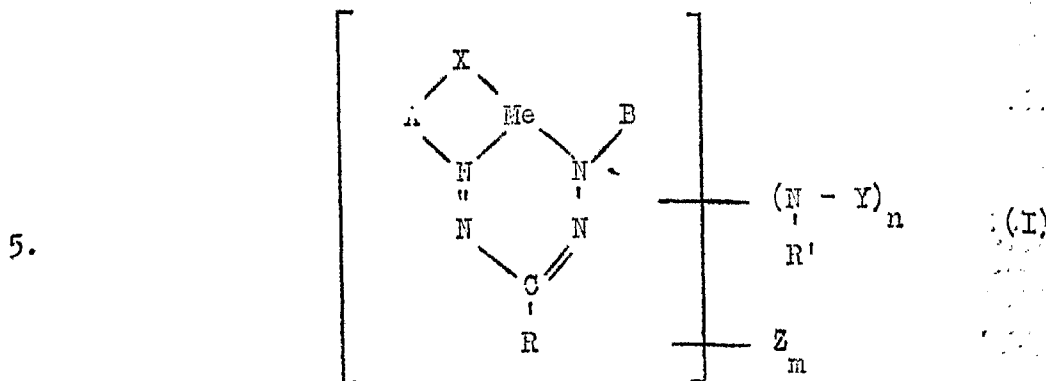
5.

Se han hallado nuevos y valiosos colorantes de formazan, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, en los

**POOR
QUALITY**



que se coordina en forma dicíclica un átomo de metal pesado en un compuesto de formazan. Estos colorantes de formazan corresponden a la fórmula general I:



En esta fórmula I:

10. R significa un radical orgánico monovalente, particularmente un radical atractor de electrones, por ejemplo un radical aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico monovalente, un grupo nitro, ciano, carbacílico o arilamidocarbonílico, sin embargo de preferencia un radical aromático-carbocíclico o fenilamido mono o binuclear, sustituido eventualmente mediante halógeno o grupos sulfónicos y en especial un radical fenílico eventualmente substituido mediante grupos sulfónicos,
15. A significa el radical de un componente diazoico aromático-carbocíclico, de preferencia un radi-



5. cal aromático-carbocíclico, mono o binuclear, substituido eventualmente mediante grupos aril-sulfonílicos inferiores o grupos sulfónicos y en especial un radical fenílico substituido mediante grupos sulfónicos, o además el radical de un componente diazoico aromático-heterocíclico, que contiene X en posición orto al enlace de nitrógeno,
10. B significa el radical de un componente diazoico aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico exento de grupos formadores de complejo metálico, en especial un radical bencénico o naftalínico substituido eventualmente mediante halógeno, grupos alquílicos inferiores, nitro o sulfónicos y en especial un radical fenílico substituido mediante grupos sulfónicos,
15. X significa un substituyente fijador de metal, de preferencia un grupo -COO- o sulfonilamido u oxígeno de enlace doble,
20. Z significa un grupo acuosoluble, formador de sal de disociación ácida en agua, de preferencia el grupo de ácido sulfónico, pero también el grupo carboxílico el grupo de ácido fosfónico o un grupo sulfamídico acilado, en donde Z en la mo-



- lécula de colorante puede también tener significaciones diferentes de éstas,
- Y significa un grupo pirimidílico, que muestra por lo menos un átomo de fluor móvil y puede estar todavía substituido ulteriormente,
5. R¹ significa de preferencia hidrógeno o un grupo alquílico inferior, además en especial el grupo metílico o etílico,
- Me significa un metal pesado del número atómico 24 a 29, de preferencia cobre, o asimismo níquel, además cobalto o cromo,
10. m significa un número entero positivo de 1 a 5, de preferencia de 2 a 4, y
- n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo, en especial 1.
- 15.

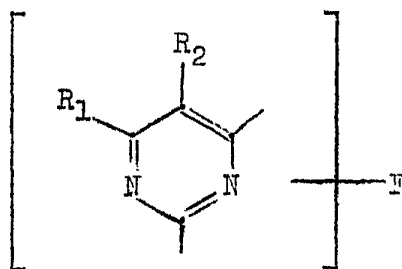
De preferencia el grupo $-(NR^1-Y)_n$ se encuentra en el radical B.

20. El grupo pirimidílico Y muestra con ventaja 1 ó 2 átomos de fluor móviles y puede estar substituido mediante otros substituyentes monovalentes. Como otros substituyentes monovalentes pueden entrar en consideración por ejemplo halógenos, como cloro, bromo o fluor, grupos nitro o ciano; grupos de hidrocarburo, en especial grupos



- alquílicos inferiores o grupos fenílicos, grupos alquílicos substituidos, por ejemplo el grupo trifluormetílico o el grupo clorometílico grupos de éter, sobre todo grupos alcoxi inferiores o grupos fenoxi, que de preferencia pueden estar substituidos en el anillo en forma negativa, grupos de tioéter, particularmente grupos alquiltio inferiores, grupos alquilsulfonílicos inferiores, grupos de amida de ácido carboxílico o de ácido sulfónico eventualmente N-mono-substituidos o N,N-disubstituidos, grupos de éster de ácido carboxílico, en especial grupos alcoxicarbonílicos inferiores, o grupos amino derivados de amoniaco o de una amina primaria o secundaria, como el grupo amino, metilamino, etilamino, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino o fenilamino,

15. El grupo pirimidílico Y significa ventajosamente un grupo de la fórmula:



20. en la que
R₁ significa hidrógeno o halógeno, un radical alquílico inferior eventualmente substituido mediante



halógeno, un radical arílico, en especial un radical fenílico, un grupo de amida de ácido carboxílico, un grupo de éster de ácido carboxílico inferior o el grupo ciano, y

5. R_2 significa lo mismo que R_1 o un grupo de amida de ácido sulfónico, un grupo alquilsulfonílico inferior o el grupo nitro.

En especial se trata del radical de 2,6-difluor-5-cloropirimidilo-4 o de 2,6-difluorpirimidilo-4.

10. Si R_1 y/o R_2 significan halógeno, se trata de bromo, pero en especial de fluor o cloro; si significa un radical alquílico inferior, se trata de preferencia del radical metílico, si significa un radical alquílico inferior substituido mediante halógeno, se trata por ejemplo del radical monoclorometílico, difluormetílico o trifluormetílico;
15. si significa un grupo de éster de ácido carboxílico inferior, se trata por ejemplo del grupo de éster metílico o etílico del ácido carboxílico. Si R_2 significa un grupo alquilsulfonílico inferior, se trata por ejemplo del grupo metilsulfonílico o del grupo etilsulfonílico.
- 20.

El radical pirimidílico de la fórmula precedente se deriva por ejemplo de las pirimidinas siguientes: 2,5-dicloro-4,6-difluorpirimidina; 2,5-dibromo-4,6-difluorpiri-

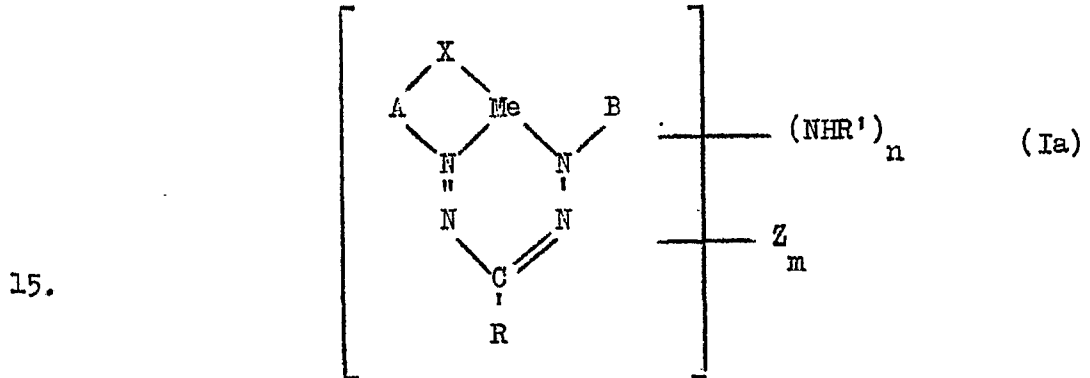


- midina; 2,4-difluorpirimidina; 2,4-difluor-5-cloro-pirimi-
dina; 2,4-difluor-5-ciano-pirimidina; 2,4-difluor-5-metil-
pirimidina; 2,4-difluor-5-trifluor-metil-pirimidina; 2,4-
difluor-5-nitro-pirimidina; 2,4-difluor-5-fenil-pirimidina;
5. 2,4-difluor-5-sulfamoil-pirimidina; 2,4-difluor-5-carbamoil-
pirimidina; 2,4-difluor-5-metilsulfonil-pirimidina; 2,4-
difluor-5-etilsulfonil-pirimidina; pirimidina del éster
metílico del ácido 2,4-difluor-5-carboxílico; 2,4-difluor-6-
cloro-pirimidina; 2,4-difluor-6-bromo-pirimidina; 2,4-di-
10. fluor-6-metil-pirimidina; 2,4-difluor-6-ciano-pirimidina;
2,4-difluor-6-fenil-pirimidina; 2,4-difluor-6-trifluorme-
tilpirimidina; 2,4-difluor-6-carbamoil-pirimidina; pirimi-
dina del éster metílico del ácido 2,4-difluor-6-carboxíli-
co; 2,4-difluor-5,6-dicloro-pirimidina; 2,4-difluor-5-clo-
15. ro-6-metilpirimidina; 2,4-difluor-5-cloro-6-fenil-pirimi-
dina; 2,4-difluor-5-cloro-6-difluormetil-pirimidina; 2,4-
difluor-5-cloro-6-trifluormetil-pirimidina; pirimidina del
éster metílico del ácido 2,4-difluor-5-cloro-6-carboxílico;
2,4-difluor-5,6-dibromo-pirimidina; 2,4-difluor-5-bromo-6-
20. metil-pirimidina; 2,4-difluor-5-bromo-6-trifluormetil-piri-
midina; 2,4,5-trifluor-6-metil-pirimidina; 2,4-difluor-5-
nitro-6-cloro-pirimidina; 2,4-difluor-5-metil-6-cloro-piri-
midina; 2,4,6-trifluor-5-trifluormetil-pirimidina; 2,4,6-
trifluorpirimidina; 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina;
25. 2,4,6-trifluor-5-bromo-pirimidina; 2,4,6-trifluor-5-nitro-



5. pirimidina; 2,4,6-trifluor-5-ciano-pirimidina; 2,4,6-trifluor-5-metil-pirimidina; 2,4,6-trifluor-5-clorometil-pirimidina; 2,4,6-trifluor-5-difluormetil-pirimidina; 2,4,6-trifluor-5-carbamoil-pirimidina; pirimidina del éster metílico del ácido 2,4,6-trifluor-5-carboxílico; pirimidina del éster etílico del ácido 2,4,6-trifluor-5-carboxílico; 2,4,6-trifluor-5-metilsulfonil-pirimidina y 2,4,5,6-tetrafluorpirimidina.

10. Se obtiene los colorantes de formazan de la fórmula I de acuerdo con la invención, según diferentes procedimientos. Uno consiste en que un colorante de aminoformazan de la fórmula Ia, conteniendo metal



20. en la que los símbolos tienen la significación indicada bajo la fórmula I, se hace reaccionar con un compuesto pirimidínico, que muestra más de un átomo de fluor móvil y que puede estar todavía substituido ulteriormente, para formar



un colorante de formazan de la fórmula I, fibrorreactivo, conteniendo metal pesado.

5. Los colorantes de aminoformazan de la fórmula Ia, necesarios para este procedimiento se obtienen según métodos conocidos, por ejemplo mediante saponificación de un grupo acilamino, como un grupo acetilamino, en medio alcalino, que se halla en el colorante de formazan de la fórmula Ia en la posición del grupo $-(NR'_n-Y)$.

10. En calidad de compuestos pirimidínicos introductores del radical Y fibrorreactivo, se utiliza las pirimidinas citadas al inicio, que son conocidas y que pueden prepararse según métodos conocidos.

15. Las condiciones reaccionales de los colorantes de aminoformazan de la fórmula Ia conteniendo metal con los compuestos pirimidínicos se eligen de forma que no se realice un intercambio prematuro de grupos móviles ni a causa del valor de pH elevado del medio reaccional ni a causa de la temperatura elevada. Por eso se trabaja ventajosamente con soluciones acuosas de las sales alcalinas de los
20. colorantes de aminoformazan conteniendo metal a temperaturas y valores de pH lo más bajos posibles, eventualmente en presencia de agentes neutralizadores de ácido mineral, como sales alcalinas de ácidos grasos inferiores, es decir a valores de pH de aproximadamente 2-7 y a temperaturas de 0

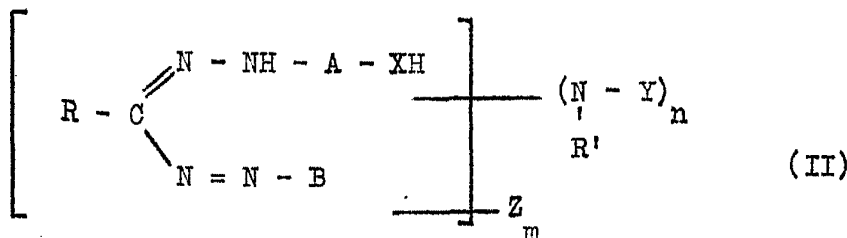


hasta aproximadamente 60°C, según la estabilidad del compuesto pirimidínico o bien movilidad del sustituyente apto de intercambio. Los compuestos pirimidínicos se utilizan en por lo menos dosis equimoleculares o bien en presencia

5. de dos grupos amino acilables -NHR' con una dosis múltiple correspondientemente a su cantidad en dispersión fina, eventualmente con auxilio de disolventes orgánicos inertes, fácilmente eliminables, como cetonas inferiores, por ejemplo acetona. Se deja actuar el compuesto pirimidínico hasta que no son perceptibles en la fórmula Ia grupo o bien
10. grupos amino acilantes. Una reacción de prueba para grupos amino primarios es por ejemplo su diazoación y a continuación copulación con 2-naftol-3,6-disulfonato sódico.

15. El aislado y secado de los colorantes de formazan de la fórmula Ia de acuerdo con la invención debe verificarse asimismo con precaución, por ejemplo mediante precipitación de las sales alcalinas con cloruro sódico en solución débilmente ácida, filtrado y secado a temperatura módicamente elevada; de preferencia en vacío.

20. Otro procedimiento para la preparación de los nuevos colorantes de formazan de la fórmula I, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, consiste en que un colorante de la fórmula general II, exenta de metal,



5. en la que
XH significa un grupo metalizable que se encuentra en el componente diazoico A en posición orto al enlace de nitrógeno y
R, A, B, R', Y, Z, n y m tienen las significaciones
10. indicadas bajo la fórmula I,
se hace reaccionar con un agente introductor de metal pesado Me del número atómico 24 a 29.
15. Los colorantes de la fórmula II exentos de metal se preparan por ejemplo bajo observación de las medidas de precaución indicadas en el procedimiento primeramente citado frente a la movilidad de los substituyentes químicos de los componentes, que contienen por lo menos un substituyente -NR'-Y según la definición, o se introduce en el colorante, que contiene un grupo amino acilable o un grupo transformable en uno de tales, al radical pirimidílico Y
20. tras efectuar eventualmente la transformación en el grupo amino acilable. Para ello pueden entrar en consideración



en calidad de compuestos introductores del radical pirimidí-
lico Y, las pirimidinas citadas en el primer procedimiento.

Se obtiene estas materias de partida de la fórmula
general II por ejemplo mediante copulación de 2 moles de

5. compuesto de arildiazonio con 1 mol de un compuesto dos
veces copulante eventualmente bajo desdoblamiento de subs-
tituyentes en un grupo metilénico o metínico, o según el
método de hidrazona, al utilizar por un mol de un compues-
to o-hidroxi-o-carboxi- u o-sulfonil-amidoarilhidrazónico
10. y 1 mol de un compuesto de arildiazonio sin grupo metalizable
en posición orto, o bien los componentes de hidrazona y dia-
zoico se eligen de forma que solo uno de los mismos contenga
en posición orto al grupo hidrazo o bien diazoico un
substituyente metalizable.

15. En calidad de componentes diazoicos con un grupo me-
talizable en posición orto pueden entrar en consideración
en primer lugar los usuales en la preparación de coloran-
tes azoicos, asimismo sobre todo o-hidroxi- u o-carboxi-
aminobencenos y o-hidroxi- y o-carboxi-aminonaftalinas,
20. que pueden estar substituidas mediante halógeno, grupos cian-
no, nitro, alquílicos, aralquílicos, cicloalquílicos y arí-
licos, mediante grupos alcoxi, ariloxi, de ácido sulfónico,
de ácido carboxílico, de éster de ácido carboxílico, de
éster de ácido sulfónico, de alquilamida, aralquilamida o
25. arilamida de ácido sulfónico, mediante grupos alquilcarbo-



nílicos o arilcarbonílicos, alquilsulfonílicos o arilsulfonílicos, mediante grupos alquilamino, aralquilamino, cicloalquilamino o arilamino, mediante grupos estilbílicos o arilazo y finalmente también mediante grupos acilamino, para lo cual se saponifican estos últimos ulteriormente y tras efectuar la formación de colorante se transforman en el grupo pirimidilamino-NR'-Y según la definición. Eventualmente también pueden utilizarse aquellos componentes diazoicos que contienen en lugar de los grupos hidroxilo o carboxilo en posición orto precitados, substituyentes, que como tales no son metalizables, pero tras efectuar la copulación pueden transformarse en grupos metalizables. Como tales pueden entrar en consideración en especial grupos de éter, grupos aciloxi y grupos disulfonilaminos.

15. Los componentes diazoicos de la clase arriba citada, en especial los compuestos de o-carboxi- y o-disulfonilamino-arildiazonio pueden transformarse asimismo mediante reducción en los compuestos hidrazínicos correspondientes y luego pueden utilizarse como materias de partida para el procedimiento según el método de la hidrazona.

20. Como componentes diazoicos sin grupos metalizables en posición orto se utiliza asimismo ventajosamente los compuestos conocidos de la química de los colorantes azoicos. Pueden entrar en consideración por ejemplo aminobencenos, aminonaftalinas, aminoazoles, como por ejemplo 2-ami



notiazoles, aminobenzotiazoles, 2-aminotriazoles, 4- o 5-aminopirazoles, 3-amino-indazoles, además aminoazinas, como por ejemplo 3- y 4-aminopiridinas y 3- y 4-aminoquinolinas, en donde éstos pueden todavía contener substituyentes de la clase arriba citada.

5.

Como componentes de copulación, que copulan dos veces en un átomo de carbono metilénico o metínico, eventualmente bajo desdoblamiento de substituyentes, pueden entrar en consideración sobre todo alfa-carbonilalcanos y ésteres de ácido alfa-cianoacético o de ácido alfa-aciloacético, pero también amidas arílicas de ácido alfa-acilacético.

10.

Por último pueden entrar en consideración en calidad de aldehidos para la formación de hidrazona en primer lugar además de aromático-carbocíclicos, que conducen a colorantes de meso-ariloformazan especialmente valiosos.

15.

Se utiliza por ejemplo, benzaldehido, toluenaldehidos, 3-nitrobenzaldehidos, ácido benzaldehid-2,4-disulfónico, 2- o 4-clorobenzaldehido, 2,4-diclorobenzaldehido, anisaldehido, vainillina, 4-dimetil- o 4-dietil-aminobenzaldehido y 4-dihidroxietilaminobenzaldehido. Como aldehidos heterocíclicos, como por ejemplo furfurool, piperonal, pueden entrar en consideración aldehidos de piridina, quinolina y bencimidazol y por último se obtiene también productos finales valiosos con aldehidos alifáticos o aralifáticos, como

20.

25.



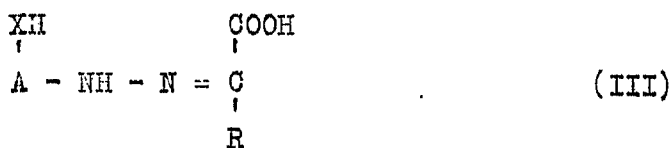
por ejemplo acetaldehído, crotonaldehído, capronaldehído, fenacetaldéhidó o aldehído cinámico.

5. Para la metalización de los colorantes exentos de metal de la fórmula general II se utiliza los métodos usuales cesores de metal, por ejemplo sales de ácido mineral del cobalto, níquel o cromo, de preferencia del cobre. Se trabaja convenientemente en presencia de sales alcalinas de ácidos grasos inferiores o de oxiácidos polibásicos del fósforo en calidad de agente neutralizador de ácido mineral, así como a temperaturas módicamente elevadas y valores de pH de aproximadamente 1 a 7 para detener lo más posible un intercambio prematuro de substituyentes móviles.
- 10.

15. En el aislado y secado de los colorantes de formazan de la fórmula I son en especial de tener en cuenta las medidas de precaución indicadas en el primer procedimiento.

20. Los colorantes de la fórmula II exentos de metal pueden llevarse eventualmente asimismo primero sobre el material a teñir y luego tras fijar a los mismos transformarse en los compuestos de metal pesado complejos correspondientes.

Un tercer procedimiento para la preparación de los colorantes de formazan de la fórmula I, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, según la invención, consiste en que un compuesto metalizable de la fórmula general III,



en la que

5. XH significa un grupo metalizable que se encuentra en el componente diazoico A en posición orto al enlace de nitrógeno y

R y A tienen las significaciones citadas en la fórmula I,

10. se trata primero con un agente introductor de un átomo de metal pesado de del número atómico 24 a 29 y luego se copula con un compuesto de diazonio aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico exento de grupos formadores de complejo metálico para formar un colorante de formazan de la fórmula I, fibrorreactivo, conteniendo metal pesado, para

15. lo cual los componentes de partida se eligen de forma que contengan en total por lo menos 1 y a lo sumo 5 grupos Z y por lo menos un grupo -NR'-Y de la significación indicada en la fórmula I. Los compuestos metalizables de la fórmula III se obtienen por ejemplo mediante copulación de

20. 1 mol de un compuesto de diazonio aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico con un compuesto metilénico o metínico, que tras efectuar la copulación en el átomo de carbono metínico todavía contenga un grupo carboxílico o un sustituyente transformable en uno de tales grupos, como por



ejemplo un grupo ciano o de éster de ácido carboxílico.

Después que en caso necesario se haya realizado la transformación de uno de tales substituyentes en el grupo carboxílico, se trata el compuesto metalizable de la

5. fórmula III con el agente cesor del átomo de metal pesado Me y luego se copula con 1 mol de un compuesto de diazonio aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico, que contenga por lo menos un grupo $-NR'-Y$ de la significación citada en la fórmula I en especial un grupo 2,6-difluorpirimidil-4-amínico o un grupo 2,6-difluor-5-cloro-pirimidil-4-amínico para formar colorantes de formazan de la fórmula I.
- 10.

La metalización y la segunda copulación pueden realizarse eventualmente asimismo en una única fase de trabajo.

15. Los componentes diazoicos y azoicos, que pueden entrar en consideración para este procedimiento, ya se han definido anteriormente como materias de partida para los dos primeros procedimientos según la invención.

20. Los nuevos colorantes de formazan de la fórmula I, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado representan un polvo oscuro, que en forma de sus sales alcalinas son de muy buena solubilidad en agua. Muestran frente a las fibras de celulosa natural o regenerada un buen poder de penetración y son apropiados para teñir o estampar estos



- materiales en tonos pardo rojizos, violetas, violeta azula-
dos, azules, azul marino, y de verde a gris. El material
celulósico se impregna o estampa convenientemente a tempe-
ratura baja, por ejemplo a 20-50°C, con la solución de colorante eventualmente espesada y luego se fija el colorante
5. mediante tratamiento con agentes ligadores de ácido. Como
tales pueden entrar en consideración por ejemplo carbonato
sódico, carbonato potásico, fosfato disódico y trisódico,
lejía de sosa, a temperaturas por encima de 50°C así como
10. bicarbonato sódico. Aun cuando el tratamiento con estos
agentes ya puede efectuarse a temperatura ambiente o a
temperatura ligeramente elevada, a menudo se realiza (ven-
tajosamente tras un secado intermedio suave del género
impregnado o estampado) con mejor resultado a temperatura
15. elevada, por ejemplo a 70-160°C. En lugar de un postra-
tamiento alcalino, en especial con fijación en caliente,
el agente ligador de ácido, de preferencia en forma de
bicarbonatos alcalinos, también puede añadirse al baño
de impregnación o a las pastas de estampar y luego revelar-
20. se la tinción mediante breve calentamiento o vaporizado a
temperaturas por encima de 100°C a 160°C. La adición de
agentes hidrótrofos a las tintas de imprenta y baños de
impregnación es ventajoso en este procedimiento, por ejem-
plo la adición de urea en dosis de 10 a 200 gramos por ca-
25. da litro de agente de color.



Mediante el tratamiento con agentes ligadores de ácido se enlaza los nuevos colorantes reactivos químicamente en la fibra y en especial las tinciones de celulosa son de solidez característica a la humedad tras el enjabonado.

5. con miras a la eliminación del colorante no fijado.

Las fibras de poliamida natural o sintética se tñen convenientemente en baño ácido o se estampan con tintas de imprenta desde neutras hasta débilmente ácidas. Para las tinciones y estampados sobre lana con ellos producidos, gracias al muy elevado valor de fijación de los nuevos colorantes reactivos, no se requiere un postratamiento en baño alcalino con objeto de mejorar la solidez a la humedad.

10.

Los colorantes de formazan, fibrorreactivos, según la invención, se caracterizan por su intensidad de color, por su tono de color puro y sobre todo por su facultad elevada de reacción. Por ello es sorprendente que a pesar de la elevada facultad de reacción de los nuevos colorantes, los preparados de color y de estampar con ellos obtenibles son muy estables, y además que las tinciones y estampados con ellos producidos muestran una buena estabilidad, en especial frente a hidrólisis ácida y alcalina.

15.

20.

Las tinciones de color intenso producidas con los colorantes de formazan según la invención se caracterizan además por su solidez muy buena a la luz y al roce y superior solidez a la humedad, como por ejemplo buena solidez

25.



al lavado, a los álcalis, al batanado y al sudor. Además las tinciones son homogéneas y muestran una estabilidad elevada en forma imprevista frente a fenómenos de cocción.

Los colorantes reactivos según la invención muestran por

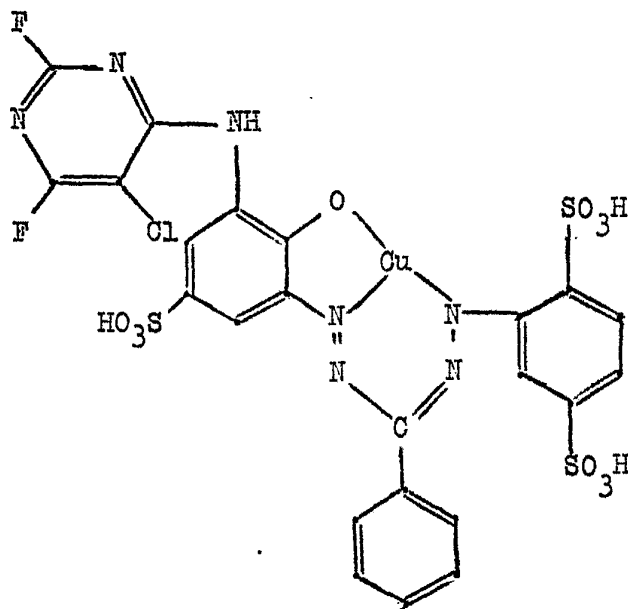
5. último un elevado rendimiento de fijación asimismo a temperaturas bajas (10-50°C); el colorante no fijado es fácilmente eliminable por lavado, lo que es una previsión esencial para la buena solidez a la humedad, y las tinciones son estables frente a los aprestos usuales de resina sintética.

10. Otros detalles se citan en los Ejemplos siguientes.

Las temperaturas se indican en grados Celsius.

EJEMPLO 1

15.



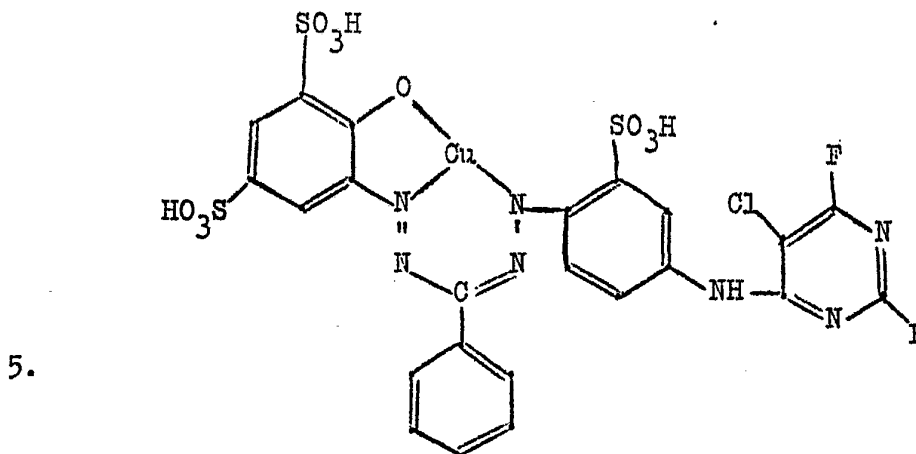


- 63,3 gramos del compuesto complejo de cobre de ms-fenilformazan del ácido N'-(fenil-2',5'-disulfónico) del ácido N-(2-hidroxi-3-aminofenil-5-sulfónico) (obtenido mediante copulación de ácido 3-acetil-amino-1-amino-2-hidroxibencen-5-sulfónico diazoado con la hidrazona de benzaldehído y ácido fenilhidrazin-2,5-disulfónico, cuprificación y saponificación del grupo acetilamino) se disuelven en 1200 cc de agua a un valor de pH de 6,0-6,5. A esta solución se adiciona a gotas en el término de 1 hora a 15-20°,
5. 16,9 gramos de 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina disuelta en 100 gramos de acetona simultáneamente con una solución acuosa de carbonato sódico, de forma que la mezcla reaccional permanezca neutra. Cuando ya no es perceptible ningún grupo amino libre, el colorante de la constitución anterior precipita mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico y se seca cuidadosamente en vacío.
10. 15.

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



EJEMPLO 2



10. 63,3 gramos del compuesto complejo de cobre del ms-fenilformazan del ácido N'-(4'-aminofenil-2'-sulfónico) del ácido N-(2-hidroxifenil-3,5-disulfónico) (obtenido mediante copulación de dosis equimoleculares de ácido 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico diazoado y del ácido 4-acetilamino-1-aminobencen-2-sulfónico diazoado en presencia de sales de cobre con éster etílico del ácido fenilformilacético según un método de por sí conocidos y a continuación saponificación del grupo acetilamino con lejía de sosa diluida) se disuelven hasta neutralidad en 1.200 cc de agua.

15. A esta solución se adiciona en forma de gotas 16,9 gramos de 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina y el valor de pH de la mezcla reaccional se mantiene a 6,0-6,5 mediante adición de carbonato sódico. Así que no es perceptible ningún grupo

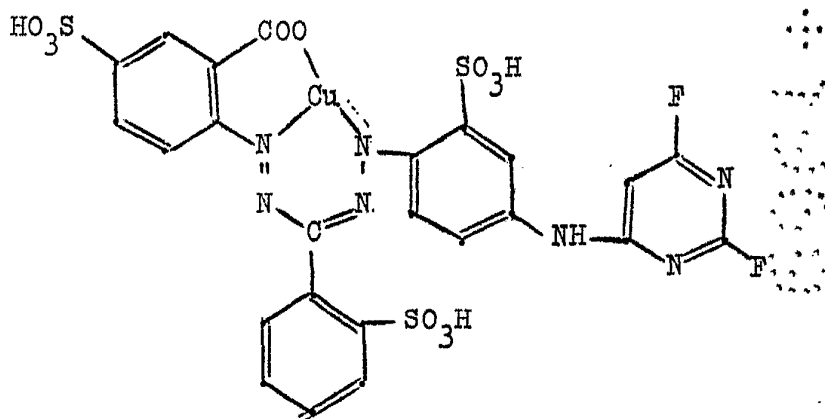
20. amino libre, el colorante de la constitución anterior precipita mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava



con solución diluida de cloruro sódico y a continuación se seca en vacío. El colorante se disuelve en agua con color azul.

EJEMPLO 3

5.



10.

66, 1 gramos del compuesto complejo de cobre de fenilformazan del ácido ms-2"-sulfónico del ácido N'-(4'-aminofenil-2'-sulfónico) del ácido N-(2-carboxifenil-4-sulfónico) (obtenido mediante copulación de ácido 4-acetila-

15.

de ácido benzaldehid-2-sulfónico y ácido 4-sulfónico del ácido fenildrazin-2-carboxílico según método de por sí conocido y a continuación cuprificación y saponificación del grupo acetilamino con lejía de sosa diluida) se disuelven hasta neutralidad en l.200 cc de agua. A esta solución se

20.

adiciona a gotas en el término de 2 horas a 10-15°, 13,5



gramos de 2,4,6-trifluorpirimidina, y mediante adición simultánea de carbonato sódico se mantiene el valor de pH de la mezcla reaccional a 5,5-6,0. Así que no es más perceptible ningún grupo amino libre, el producto reaccional precipita mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución diluida de cloruro sódico y se seca. El colorante de la constitución anterior representa un polvo oscuro, que se disuelve en agua con color violeta azulado.

5.

10.

15.

Bajo utilización de los colorantes de aminoformazan conteniendo metal preparables según la siguiente Tabla I en las columnas II y III y los compuestos pirimidínicos relacionados en la columna IV se obtiene bajo mantenimiento de las condiciones reaccionales citadas en las columnas V y VI según el procedimiento descrito en los Ejemplos 1 a 3, otros colorantes de formazan, que tiñen algodón en los tonos de color citados en la columna VII .



T A B L A I

I	II	III	IV	V	VI	VII
Nº	Colorantes de aminoformazan	Metal	Compuestos pirimidínicos	Condiciones reaccionales		Tono de color sobre algodón...
				pH	Temp.	
	1 ms-fenilformazan del ácido N'-(fenil-2', 5'-disulfónico) del ácido N-(2-hidroxifenil-3-aminofenil-5-sulfónico)	Cu	2,4-difluor-5-nitropirimidina	6,0-6,5	40-50º	azul.
5.	2 ms-fenilformazan del ácido N'-(4'-aminofenil-2'-sulfónico) del ácido N-(2-hidroxifenil-3,5-disulfónico)	Cu	5-metil-2,4,6-trifluorpirimidina	6,0-6,5	30-35º	id.
	3 id	Cu	2,4-difluor-5-cianopirimidina	5,0-5,5	30-35º	id
10.	4 ms-fenilformazan del ácido N'-(4,5'-aminofenil-2'-sulfónico) del ácido N-(2-hidroxifenil-3,5-disulfónico)	Ni	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	6,0-6,5	10-15º	azul violáceo
	5 id	Ni	2,4,6-trifluorpirimidina	6,5-7,0	30-35º	id
	6 fenilformazan del ácido ms-2'-sulfónico del ácido N'-(fenil-2'-sulfónico) del ácido N-(2-hidroxifenil-3-aminofenil-5-sulfónico)	Co	id	6,0-6,5	30-35º	verde azulado



Continuación Tabla I

I	II	III	IV	V	VI	VII
Nº	Colorantes de aminoformazan	Metal	Compuestos pirimidínicos	Condiciones reaccionales pH	Temp.	Tono de color sobre algodón
5.	7	Co	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	6,0-6,5	15-20º	verde azulado.
	8	Cu	id	6,0-6,5	10-15º	violeta azulado
10.	9	Cu	2,4,6-trifluorpirimidina	6,0-6,5	20-25º	id
	10	Cu	id	6,5-7,0	30-35º	gris
15.	11	Cu	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	6,0-6,5	10-15º	id



Continuación Tabla I

I	II	III	IV	V	VI	VII
Nº	Colorantes de aminoformazan	Metal	Compuestos pirimidínicos	Condiciones reaccionales		Tono de color sobre algodón
				pH	Temp.	
	12	Cu	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	6,0-6,5	10-15º	azul rojizo
5.	13	Cu	id	6,0-6,5	10-15º	azul
	14	Cu	id	6,0-6,5	15-20º	id
10.	15	Cu	2,4,6-trifluorpirimidina	6,0-6,5	30-35º	id
	16	Cu	id	6,0-6,5	30-35º	verde azulado



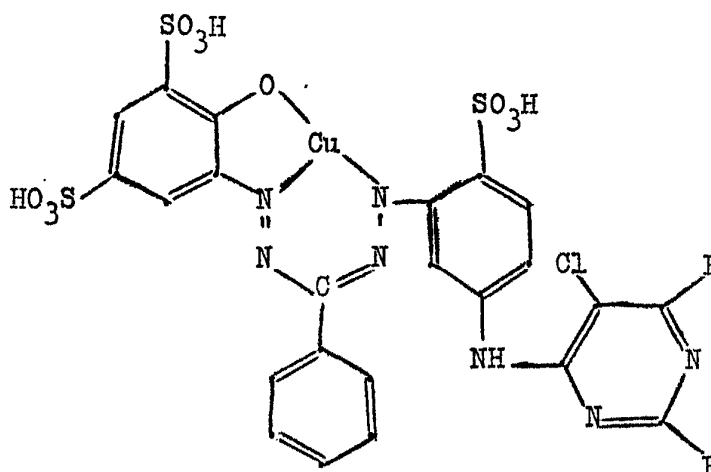
Continuación Tabla I

I	II	III	IV	V	VI	VII
Nº	Colorantes de aminoformazan	Metal	Compuestos pirimidínicos	Condiciones reaccionales pH	Temp.	Tono de color sobre algodón
17	N ¹ -(benzotiazil-2)-ms-3 ^{na} -aminofenil-formazan del ácido N-(2-carboxifenil-4-sulfónico)	Cu	2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina	5,0-5,5	10-15º	verde azulado
5. 18	ms-fenilformazan del ácido N ¹ -(naftil-(1)-3',8'-disulfónico) del ácido N-(2-hidroxil-3-aminofenil-5-sulfónico)	Cu	id	5,0-5,5	10-15º	gris
19	ms-3 ^{na} -sulfofenil-formazan del ácido N ¹ -(5'-aminofenil-2'-sulfónico) del ácido N-(2-hidroxifenil-3,5-disulfónico)	Cu	id	5,0-5,5	10-15º	azul
10. 20	ms-2 ^{na} ,4 ^{na} -disulfofenil-formazan del ácido N ¹ -(4'-aminofenil-2'-sulfónico) del ácido N-(2-carboxifenil-4-sulfónico)	Cu	id	5,0-5,5	10-15º	violeta azulado



EJEMPLO 4

5.



10.

15.

20.

26,9 gramos de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico se diazoan indirectamente según los métodos usuales. La suspensión del compuesto de diazonio se adiciona a 0-10° bajo agitación en forma de gotas a una suspensión de 20,4 gramos de éster etílico del ácido fenilformilacético en 200 cc de agua, 250 gramos de dioxano y 10,5 gramos de solución de lejía de sosa 10n en presencia de tal dosis de carbonato sódico calcinado, que tras la introducción del compuesto de diazonio, la mezcla reaccional reacciona en forma débilmente fenolftaleinalcalina. Tras finalizar la copulación se deslíe con agua y se calienta hasta ebullición. Tras adición de lejía de sosa 10n de forma que se garantice una reacción fuertemente alcalina hasta el final de la saponificación, el producto reaccional se mantiene durante 10 a 20 minutos a tempera-



tura de ebullición en el refrigerador de reflujo.

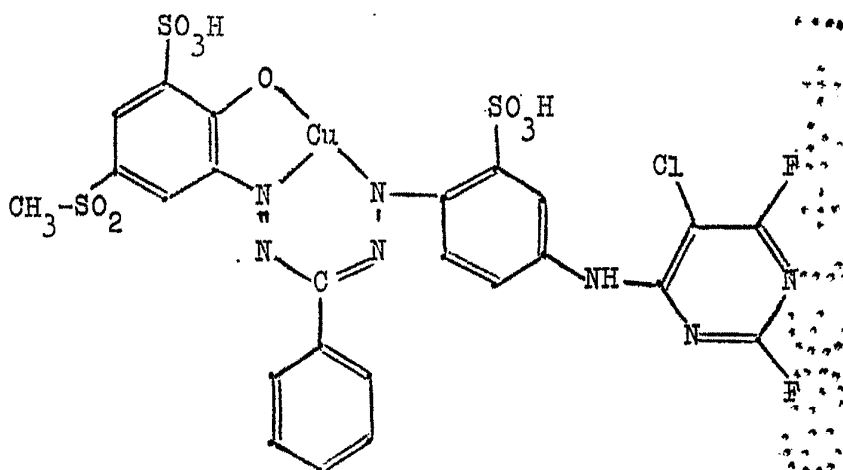
- La solución del producto de saponificación se regula luego en forma ligeramente ácida tornasol y se trata con 100 cc de una solución de sulfato de cobre 1 molar. Luego
5. la mezcla se purifica a 0-10° con la sal de diazonio obtenida según las indicaciones siguientes mediante diazoación de 34 gramos del producto de condensación de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico y 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina. Este producto de condensación se obtiene al disolver hasta
10. neutralidad 18,8 gramos de ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico con carbonato sódico en 200 cc de agua y a esta solución se adiciona a gotas a 10-15° 16,9 gramos de 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina simultáneamente con una solución acuosa de fosfato trisódico de forma que la mezcla reaccional reaccione en forma permanentemente neutra. Así que
15. finaliza la reacción, el producto reaccional precipita mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se disuelve en 300 cc de agua y se diazoa a 0° con 25 gramos de ácido clorhídrico al 30 % y 6,9 gramos de nitrito sódico. Mediante
20. acetato sódico se regula la suspensión amarilla de la sal de diazonio a reacción neutra congo. Tras calentado de la mezcla reaccional a 45° precipita el colorante de formazan conteniendo cobre de la fórmula arriba indicada mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con
25. solución de cloruro sódico y se seca cuidadosamente en vacío. Representa un polvo oscuro, que se disuelve en agua



con color azul.

EJEMPLO 5

5.



10.

26,7 gramos de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-metilsulfon-6-sulfónico se diazoan indirectamente según el método usual, se copula bajo las condiciones citadas en el Ejemplo 4 con 20,4 gramos de éster etílico del ácido fenilformilacético y se saponifica en el producto de copulación el grupo de éster con lejía de sosa diluida.

15.

La solución del producto de saponificación se regula en forma neutra con ácido acético, se trata con una solución de sulfato de cobre y luego a 0-10° se purifica con la sal de diazonio mantenida neutra, obtenida mediante diazoación de 33,7 gramos del producto de condensación de ácido 1,4-diaminobencen-2-sulfónico y 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina.



- Mediante calentamiento a 20-25° precipita el colorante de formazan conteniendo cobre de la fórmula arriba citada mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico y se seca cuidadosamente en vacío. Representa un polvo oscuro, que se disuelve en agua con color azul.
- 5.

- La siguiente Tabla II contiene otros colorantes de formazan de propiedades similares, que se preparan bajo utilización de dosis equivalentes de los componentes relacionados en las columnas II a V según el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. Los tonos de color de las tintaciones de algodón se indican en la columna VI.
- 10.



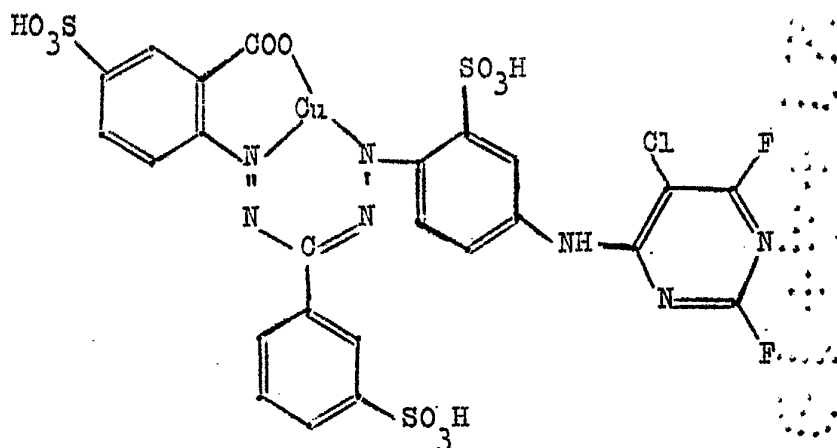
T A B L A II

I	II	III	IV	V	VI
Nº	Agente de metalización	1 ^{er} compuesto de diazonio de	Componente de copulación	2º compuesto de diazonio de	Tono de color del colorante de formazan conteniendo metal sobre algodón
1	Sulfato de cobre	N-di-(metil-sulfonil)-amino-2-aminobenceno	Acido anilid-2,5-disulfónico del ácido acético	ácido 1-amino-5-(2',4'-difluor-5'-cloropirimidin-6'-amino)-benzen-2-sulfónico	violeta azulado
5. 2	id	ácido 2-amino-4-metil-sulfonil-1-hidroxibencen-6-sulfónico	éster etílico del ácido formilacético	id	azul
3	id	ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico	éster etílico del ácido p-clorofenilformilacético	id	id



EJEMPLO 6

5.



10.

15.

74,8 gramos de fenilformazan del ácido ms-3"-sulfónico del ácido N'-[4'-(2",4"-difluor-5"-cloro-pirimidin-6")-aminofenil-2'-sulfónico] del ácido N-(2-carboxifenil-4-sulfónico) (obtenido mediante copulación de ácido 1-amino-4-[(2",4"-difluor-5"-cloro)-pirimidil-6"]-aminobenzen-2-sulfónico diazoado con la hidrazona del ácido benzaldehid-3-sulfónico y ácido 4-sulfónico del ácido fenilhidrazin-2-carboxílico según método de por sí conocido) se disuelven hasta neutralidad en l.200 cc de agua.

20.

Mediante adición de 100 cc de solución l molar de sulfato de cobre se transforma el colorante en el compuesto complejo de cobre correspondiente. El colorante conteniendo cobre de la constitución anterior precipita luego mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico diluida y se seca cautelosamen-



te en vacío.

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

EJEMPLO 7

5. Se fulardea algodón con una solución, que consta de 20 gramos del colorante según el Ejemplo 8 de la Tabla I, 20 gramos de carbonato sódico, 200 gramos de urea y 1.000 cc de agua, se seca y a continuación se expone durante 5 minutos a un calor seco de 140°, y así se obtiene una tinción violeta azulada, profunda, que tras el enjabonado es de muy buena solidez a la luz y a la humedad.
- 10.

EJEMPLO 8

15. Se fulardea algodón con una solución, que por 1.000 cc de agua contiene 20 gramos del colorante obtenido según el Ejemplo 1, 20 gramos de carbonato sódico y 50 gramos de cloruro sódico, se enrolla, se deja reposar durante 4 horas y a continuación se saponifica hirviendo durante 10 minutos, y así se obtiene una tinción azul, pura, profunda, que tras el enjabonado es de muy buena solidez a la luz y a la humedad.
- 20.



EJEMPLO 9

Con una pasta de estampar que consta de:

- 30 gramos del colorante según el Ejemplo 3,
- 200 gramos de urea,
- 5. 400 gramos de agua,
- 340 gramos de solución acuosa al 5% de alginato sódico, y
- 30 gramos de bicarbonato sódico,

se estampa tejido de algodón, el género estampado se vaporiza durante 30 segundos con vapor saturado a una temperatura de unos 105°, el género se lava primero en frío, y

10. luego en caliente, se enjuaga durante 15 minutos con una solución de jabón (5 gramos/litro jabón) a temperatura de ebullición, se lava una vez más en caliente y en frío y se seca.

15. Se obtiene un tejido de algodón estampado de violeta azulado puro, que muestra una muy buena solidez a la luz y a la humedad.

Si se utiliza en lugar del tejido de algodón un tejido de lana de celulosa y no se vaporiza el género estampado

20. durante 30 segundos, sino que se fija durante 1 minuto a 110-150°, y se trabaja usualmente en forma análoga a las indicaciones del Ejemplo 9, se obtiene un tejido de lana de celulosa estampado, que muestra las mismas propiedades



valiosas.

EJEMPLO 10

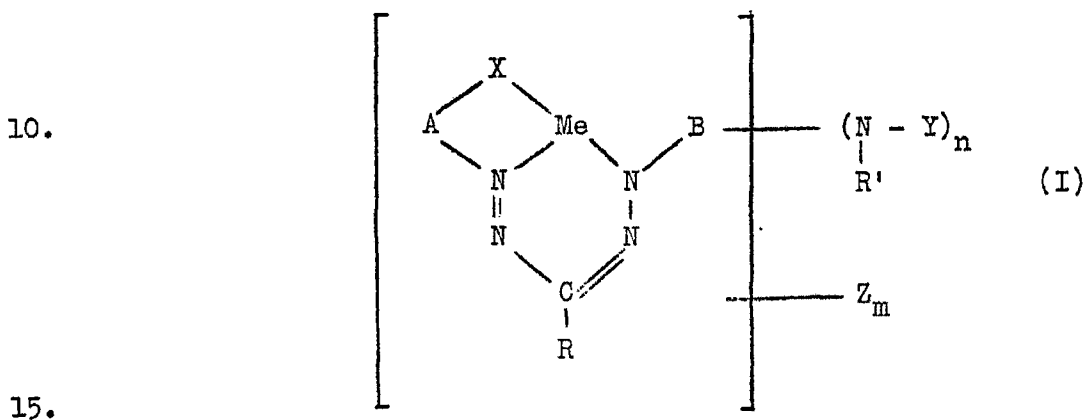
- 2 gramos del colorante obtenido según el Ejemplo 13 de la Tabla I se disuelven en 5.000 cc de agua a 40° y a continuación se trata con 0,5 gramos de un producto de condensación de 25 moles de óxido de etileno y 1 mol de alcohol octadecílico u octadecilamina, 6 gramos de ácido acético y a continuación con 0,5 gramos de compuesto de amonio policuaternario, por ejemplo del producto de condensación de 11,5 gramos de N,N',N"-pentametildietilentriamina y 14,3 gramos de éter beta,beta'-diclorodimetílico. Se introduce en el baño de color así obtenido 100 gramos de lana, se calienta en el término de 30 minutos hasta ebullición y se tiñe durante 1 hora a esta temperatura. A continuación se enjuaga con agua a 60°. Se obtiene sin postratamiento alcalino, una tinción azul homogénea de buena solidez.



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 1329/68 del 29.1.68.

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes de formazan fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, caracterizado porque se prepara colorantes de formazan de la fórmula general I,



en la que

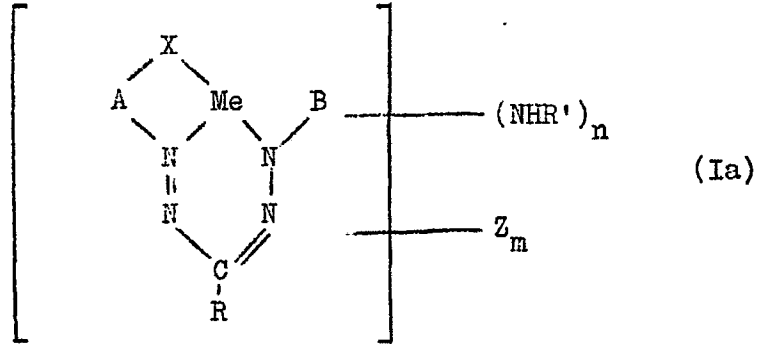
- R significa un radical orgánico monovalente,
A significa el radical de un componente diazoico aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico,



- que contiene X en posición orto al enlace de nitrógeno,
5. B significa el radical de un componente diazoico aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico exento de grupos formadores de metal complejo,
- X significa un sustituyente ligador de metal,
- Z significa un grupo acuosoluble, formador de sal de disociación ácida en agua,
10. Y significa un grupo pirimidílico, que muestra por lo menos un átomo de fluor móvil y que puede estar todavía substituido ulteriormente,
- R' significa hidrógeno o un grupo alquílico inferior,
15. Me significa un metal pesado del número atómico 24 a 29,
- m significa un número entero positivo de 1 a 5, y
- n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo,
20. al hacer reaccionar un colorante de aminoformazan conteniendo metal, de la fórmula Ia



5.



en la que

los símbolos tienen la significación indicada en la fórmula I,

10.

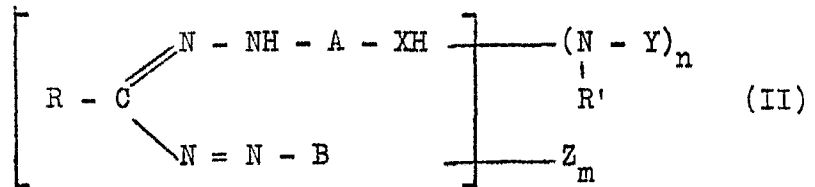
con un compuesto pirimidínico que muestra más de un átomo de fluor móvil y que puede estar todavía substituido ulteriormente, para formar un colorante de formazan fibrorreactivo, conteniendo metal pesado, de la fórmula I.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

15.

que en una alternativa de realización se caracteriza porque se hace reaccionar un colorante exento de metal de la fórmula general II,

20.





en la que

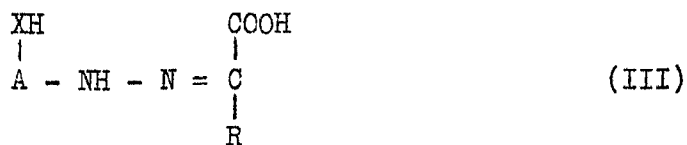
XH significa un grupo metalizable que se encuentra en el componente diazoico A en posición orto al enlace de nitrógeno y

5. R, A, B, R', Y, Z, n y m tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I,

con un agente introductor de metal pesado Me del número atómico 24 a 29.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones

10. 1 y 2, que en una alternativa de realización se caracteriza porque un compuesto metalizable de la fórmula general III,



15.

en la que

XH significa un grupo metalizable que se halla en el componente diazoico A en posición orto al enlace de nitrógeno y

20. R y A tienen las significaciones indicadas bajo la fórmula I,

se trata primero con un agente introductor de un átomo de



metal pesado Me del número atómico 24 a 29 y luego se copula con un compuesto de diazonio aromático-carbocíclico o aromático-heterocíclico exento de grupos formadores de metal complejo para formar un colorante de formazan fibrorreactivo,

5. conteniendo metal pesado, de la fórmula I, para lo cual se eligen los componentes de partida de forma que contengan en total por lo menos 1 y a lo sumo 5 grupos Z y por lo menos 1 grupo -NR'-Y de la significación indicada en la fórmula I.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un colorante de formazan de la fórmula Ia, en donde
- 10.

- A significa un radical aromático-carbocíclico mononuclear o binuclear, substituido eventualmente mediante grupos alquilsulfonílicos o sulfónicos inferiores, que contiene X en posición orto al enlace de nitrógeno,
- 15.

B un radical aromático-heterocíclico o un radical bencénico o naftalínico substituido eventualmente mediante halógeno, grupos alquílicos, nitro o sulfónicos inferiores,

20. X significa el grupo -COO- o sulfonilamido u oxígeno bi-enlazado,

Me significa cobre o níquel,

- R significa un radical fenilamido o aromático-carbocíclico mono o binuclear, eventualmente substituido mediante halógeno o grupos sulfónicos,
- 25.



R' significa hidrógeno,

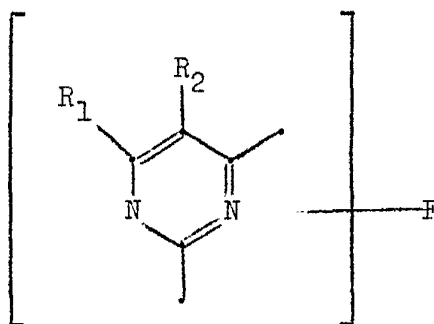
Z significa el grupo de ácido sulfónico,

m significa los números 2 a 4,

n significa el número 1,

5. y un compuesto pirimidínico cuyo radical pirimidílico Y corresponde a la fórmula

10.



en la que

15. R_1 significa hidrógeno o halógeno, un radical alquílico inferior substituido eventualmente mediante halógeno, un radical arílico, un grupo de amida de ácido carboxílico, un grupo de éster de ácido carboxílico inferior o el grupo ciano, y
- 20.

R_2 significa lo mismo que R_1 o un grupo de amida de ácido sulfónico, un grupo alquilsulfonílico inferior o el grupo nitro.



5. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado porque en calidad de compuesto pirimidínico, se utiliza 2,4,6-trifluorpirimidina o 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina.

5. 6. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado por la utilización de compuestos que ceden cobre o níquel como agente inductor de un átomo de metal pesado Me.

10. 7. Procedimiento para la preparación de colorantes de formazan fibrorreactivos, conteniendo metal pesado".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta 44 de hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Enero de 1969

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

FUNDACIÓN ISERN Y FAMILIA