



Cas 1-2765 Zz 1-2378

363.025

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C-09-</u>
SUBCLASE <u>B</u>

C E R T I F I C A D O

D E

A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 339.611 POR PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
COLORANTES AZOICOS FORMAZANICOS", a favor de la
firma J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos
y valiosos colorantes de formazan, fibrorreactivos, conte-
niendo metal pesado con nuevos tonos de color, procedimiento
para la preparación de estos colorantes, su utilización
5. para teñir o estampar materias textiles y sintéticas de
todas clases, así como, como producto industrial, el material
teñido o bien estampado bajo utilización de los nuevos
colorantes.

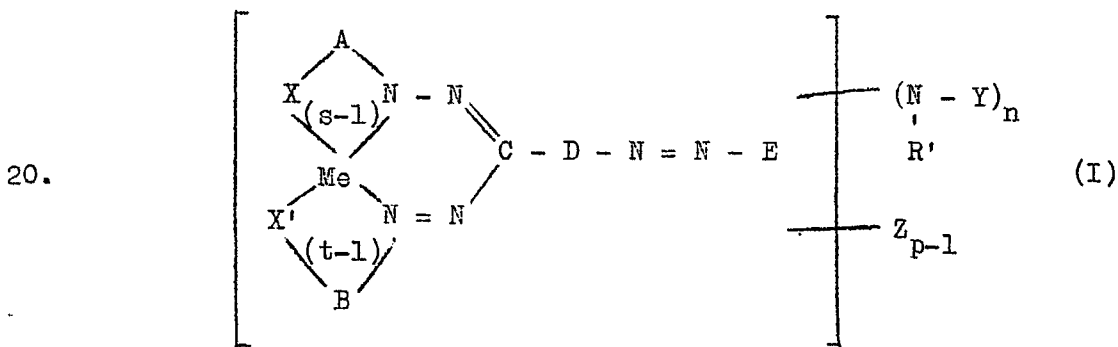
La patente española Nº 339.611 es un procedimiento para la

BAD ORIGINAL



5. preparación de colorantes de formazan, conteniendo metal pesado, que poseen un radical fibrorreactivo, que puede derivarse de otro heterociclo de nitrógeno aromático de 6 miembros, que contiene uno o varios átomos de halógeno móviles, especialmente cloro o bromo, y que puede estar enlazado directamente o sobre un miembro de puente en el colorante de formazan.

10. En la forma de trabajo ulterior del objeto de la invención se ha hallado que se obtienen colorantes de formazan valiosos, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado cuando se deriva este radical fibrorreactivo de un compuesto pirimidínico, que contiene por lo menos un átomo de fluor móvil. Por lo tanto, estos nuevos colorantes de formazan, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado corresponden a la fórmula general I



25. En esta fórmula I:



- A y B significan, cada una, el radical de un componente diazoico, que contiene X o bien X' en posición orto al enlace de nitrógeno,
5. X y X' significan, cada una, el radical de un sustituyente ligador de metal, de preferencia una X significa el grupo -COO- y la otra X significa oxígeno,
10. D y E significan alternativamente, cada una, el radical de un componente diazoico o de un componente de copulación,
- Me significa, un metal pesado del número atómico 24 a 30,
15. Y significa un radical pirimidílico, que contiene por lo menos un átomo de fluor móvil, y que puede estar todavía substituido ulteriormente,
20. R' significa hidrógeno, o un grupo alquílico inferior,
- Z significa un grupo acuoso soluble, formador de sal, de disociación ácida en agua,
- n significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo,
25. p significa un número entero positivo de valor 6 a lo sumo y



s y t significan 1 ó 2, con la condición de que la suma $s + t$ es 3 por lo menos, en donde el sustituyente $-(N-Y)_n$ está enlazado a A, B o E.

$$\begin{array}{c} | \\ R' \end{array}$$

5. En calidad de sustituyentes esenciales para ligar metal contienen por lo menos uno de los radicales A y B, en especial A, sin embargo de preferencia ambos, en posición orto al enlace de nitrógeno, un sustituyente formador de metal X o X'. Este sustituyente se deriva por ejemplo
10. de un grupo hidroxílico fenólico, un grupo carboxílico, un grupo amino, o un grupo amido o amino de disociación ácida, por ejemplo un grupo de sulfamoilo o imido, que pertenece a un heterociclo condensado. También puede derivarse de sustituyentes transformables en grupos metalizables. Como
15. tales pueden entrar en consideración por ejemplo grupos alcoxi inferiores, eventualmente substituidos, como el grupo metoxi, etoxi, carboximetoxi o carboxietoxi, además grupos de amida de ácido bis-(sulfónico) o grupos aciloxi, que tras efectuar la diazoación y copulación pueden saponificarse fácilmente para formar grupos orgánicos de sulfamoilo o bien hidroxílicos. Como grupos imido de disociación ácida, en posición apropiada, que pertenecen a heterocíclicos condensados, que muestran radicales A y B se citan por ejemplo los radicales 4-bencimidazolílico y 4-benzotriazolílico.
- 20.
25. Cuando los radicales A y/o B muestran un substi-



- tuyentes ligador de metal X o X', pertenecen de preferencia a la serie homocíclica aromática, que puede estar incondensada en forma mono o polinuclear o que pueden estar condensados con otros homocíclicos o heterocíclicos. En primer
5. lugar se trata del radical de un compuesto o-hidroxifenílico u o-carboxifenílico o bien o-hidroxinaftílico u o-carboxinaftílico, que puede mostrar otros substituyentes de anillo usuales en colorantes azoicos.
10. Caso de que el radical A o B no muestre ningún substituyente ligador de metal, puede pertenecer no sólo a la serie homocíclico-aromática sino también a la serie heterocíclica-aromática; puede ser incondensado o condensado, mono- o polinuclear. Junto a los radicales de compuestos
15. aminobencénicos, aminonaftalínicos, aminodifenílicos usuales en la preparación de colorantes azoicos pueden entrar en consideración como heteroanillos, de preferencia anillos aromáticos de nitrógeno de 5 a 6 miembros, por ejemplo anillos de pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, oxazol, tiazol,
20. oxidiazol o tiadiazol incondensados o condensados con homoanillos u otros heteroanillos, o bien substituidos.
- Ya que D y E significan, cada una alternativamente, el radical de un componente diazoico o de un componente de copulación, para el caso en que D sea el radical de un
25. componente de copulación, R representa el radical de un componente diazoico (E-NH₂), y a la inversa.



En calidad de radical de un componente de copulación, D puede ser por ejemplo un radical arilénico homocíclico u. . . homo-heterocíclico mixto, mono- o polinuclear, copulado en posición orto o para a un grupo hidroxílico o a un grupo

5. amino. En el caso más sencillo D puede ser un radical hidroxifenilénico o aminofenilénico, por ejemplo un radical 2-hidroxil-1,5-fenilénico, un radical 2,4-dihidroxil-1,5-fenilénico o . . . un radical 3-amino-1,4-fenilénico, con de preferencia un

10. grupo formazílico en posición 1. D puede ser asimismo por ejemplo un radical amino- o hidroxil-naftilénico.

En calidad de radical de un componente diazoico, D es de preferencia un radical 1,3- o 1,4-fenilénico eventualmente sulfonado, asimismo eventualmente un radical naftilénico o un radical arilaminocarbonílico con grupos formazílicos enlazados en el grupo carbonílico; en tales radicales el radical arílico es de preferencia mononuclear; sin embargo también puede estar condensado polinuclearmente

15. o estar incondensado polinuclearmente.

20.

Como radical de un componente de copulación, E significa por ejemplo un radical de la serie bencénica o naftalínica copulado en posición orto o para a un grupo hidroxílico o amino, el radical de un componente de copulación enólico de la serie heterérica, por ejemplo un radical pirazolílico, quinolinílico, 5-aminopirazol-4-ilico, de

25.



malonilurea o pirimidílico, o también el radical de un compuesto acilacetamidoarílico.

5. Como radical de un componente diazoico, E es de preferencia un radical fenílico, eventualmente también un radical naftílico o un radical arílico homo-heterocíclico mixto o un radical arílico heterocíclico.

10. Los dos radicales D y E pueden contener en posición orto al enlace de nitrógeno, sustituyentes metalizables, para lo cual conforme al sentido pertenecen a los arriba enumerados, o a aquellos, que bajo condiciones de cuprificación oxidantes pueden transformarse fácilmente en oxígeno de dos enlaces, como por ejemplo hidrógeno o el grupo de ácido sulfónico.

15. Si E significa un radical bencénico, éste puede además contener los sustituyentes existentes $-(NR^1-Y)_n$ y Z todavía otros sustituyentes, como por ejemplo el grupo hidroxílico, un grupo alquílico inferior o un grupo alcoxi inferior, el grupo nitro, un grupo alquilamino o benzilamino inferior o halógenos, como cloro o bromo, en donde el radical de benzilo puede ser insustituido o estar substituido mediante sustituyentes, que no prolongan el sistema de resonancia de la molécula de colorante, como el grupo metilsulfonílico, toilsulfonílico, grupos alquilsulfonílicos inferiores, el grupo fenilsulfonílico y el
- 20.
- 25.



grupo sulfamilo insustituido o substituido mediante alquilo inferior.

5. En colorantes verdes valiosos, E significa en calidad de radical de un componente de copulación, de preferencia el radical de un componente llamado amarillo, es decir por ejemplo un radical hidroxilo o aminofenílico, además un radical 5-amino o 5-hidroxipirazol-4-ilico, un radical acilacetamidofenílico o un radical malonilurea.
10. El radical de un componente diazoico correspondiente es de preferencia un radical fenílico o también un radical naftílico.

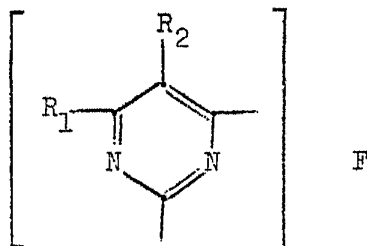
15. Los colorantes de formazan, de acuerdo con la invención, fibrorreactivos, en especial reactivos a la celulosa, de la fórmula I contienen en A, B o E, el radical pirimidilamínico según la definición $-(NR'-Y)_n$, en donde R' significa en la significación de un radical alquílico inferior, por ejemplo el grupo metílico o etílico. R' significa ventajosamente hidrógeno.
- 20.

25. El radical pirimidílico Y de este grupo pirimidilamínico $-(NR'-Y)_n$ 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 hidro-



- carburo, especialmente grupos alquílicos inferiores o grupos fenílicos, grupos alquílicos substituidos mediante halógeno, 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 alquilsulfónicos inferiores, grupos de amida de ácidos carboxílico o de ácido sulfónico eventualmente N-mono- o N,N-disubstituidos,
5. particularmente 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.
- 10.

15. Y significa de preferencia un radical pirimidílico de la fórmula



en la que

- R₁ significa hidrógeno o halógeno, un radical alquílico inferior eventualmente substituido mediante halógeno, un radical arílico, en especial un radical fenílico,
25. 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.

Si R_1 y/o R_2 significan solamente halógeno, se trata de bromo, pero en especial de fluor o cloro; si significan un radical alquílico inferior, se trata de preferencia 10. del radical metílico; si significan un radical alquílico inferior substituido mediante halógeno se trata por ejemplo de un radical monoclorometílico, difluorometílico o trifluorometílico; y si significa un grupo de éster de ácido carboxílico, significa por ejemplo el grupo de éster metílico o de 15. éster 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 fácilmente por ejemplo de las siguientes pirimidinas: 2,5-dicloro-4,6-difluor-pirimidina, 2,5-dibromo-4,6-difluorpirimidina, 2,4-difluorpirimidina, 2,4-difluor-5-cloropirimidina, 2,4-difluor-5-cianopirimidina, 2,4-difluor-5-metilpirimidina, 2,4-difluor-5-trifluorometil-pirimidina, 2,4-difluor-25. 5-nitropirimidina, 2,4-difluor-5-fenilpirimidina, 2,4-difluor-



- 5-sulfamoyl-pirimidina, 2,4-difluor-5-carbamoyl-pirimidina,
2,4-difluor-5-metilsulfonil-pirimidina, 2,4-difluor-5-etilsul-
fonil-pirimidina, pirimidina del éster metílico del ácido
2,4-difluor-5-carboxílico, 2,4-difluor-6-cloropirimidina,
5. 2,4-difluor-6-bromo-pirimidina, 2,4-difluor-6-metil-pirimidina,
2,4-difluor-6-ciano-pirimidina, 2,4-difluor-6-fenil-pirimidina,
2,4-difluor-6-trifluormetil-pirimidina, 2,4-difluor-6-carba-
moyl-pirimidina, pirimidina del éster metílico del ácido
2,4-difluor-6-carboxílico, 2,4-difluor-5,6-dicloropirimidina,
10. 2,4-difluor-5-cloro-6-metil-pirimidina, 2,4-difluor-5-cloro-6-
fenil-pirimidina, 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-
15. metil-pirimidina, 2,4-difluor-5-bromo-6-trifluormetil-pirimidi-
na, 2,4,5-trifluor-6-metil-pirimidina, 2,4-difluor-5-nitro-6-
cloro-pirimidina, 2,4-difluor-5-metil-6-cloro-pirimidina,
2,4,6-trifluor-5-trifluormetil-pirimidina, 2,4,6-trifluor-
pirimidina, 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina, 2,4,6-trifluor-
20. 5-bromo-pirimidina, 2,4,6-trifluor-5-nitro-pirimidina, 2,4,6-
trifluor-5-ciano-pirimidina, 2,4,6-trifluor-5-metil-pirimidi-
na, 2,4,6-trifluor-5-clorometil-pirimidina, 2,4,6-trifluor-
5-difluormetil-pirimidina, 2,4,6-trifluor-5-carbamoyl-pirimi-
dina, pirimidina del éster metílico del ácido 2,4,6-trifluor-
25. 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.



Además pueden también entrar en consideración productos de reacción de estas pirimidinas fibrorreactivas que muestran halógeno móvil, y luego muestran por lo menos un sustituyente de amonio escindible, por ejemplo un grupo de N-piridinio, N-trialquilamónio, un grupo de N-trietilén diamonio o un grupo de N-dialquilhidracinio asimétrico:

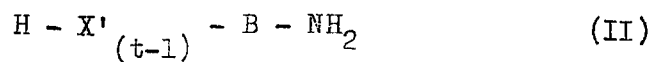
Pirimidinas especialmente ventajosas son la 2,4,6-trifluorpirimidina y la 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina.

10. En calidad de grupos acuosolubles, formadores de sal, de disociación ácida en agua, que corresponden a Z, los colorantes de formazan de la fórmula I, según la invención, contienen de preferencia grupos de ácido sulfónico, pero además también grupos de ácido fosfónico, grupos carboxílicos, 15. grupos de disulfimida o grupos de monoéster de ácidos polibásicos, como por ejemplo grupos de sulfato o de fosfato. Sin embargo Z también puede tener en la molécula decolorante significaciones diferentes a éstas.

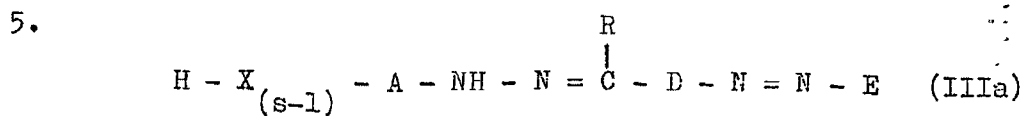
20. Además de estos sustituyentes esenciales $-(NR'-Y)_n$ y Z, los colorantes de formazan de la fórmula I pueden mostrar otros sustituyentes usuales en colorantes azoicos, de preferencia en calidad de sustituyentes de anillo, por ejemplo halógeno, como fluor, cloro o bromo; grupos alquílicos, como el grupo metílico, etílico, iso-propílico, ter- 25. cibutílico, terciarílico o diisobutílico; grupos alcoxi,



- como el grupo metoxi, etoxi, propoxi, butoxi o fenoxi; grupos feniltio, grupos arilsulfonílicos; grupos alquilsulfonílicos; grupos acílicos; grupos de amida de ácido sulfónico y grupos de amida de ácido carboxílico, grupos de amida
5. primaria, secundaria o terciaria y sustituyentes N alifáticos, aralifáticos, alicíclicos, aromático-homocíclicos o aromático-heterocíclicos; el grupo nitro, el grupo ciano; grupos amínicos primarios, secundarios o terciarios; grupos de acilamida, como grupos de acetilamida, cloroacetilamida, bromopropionilamida, cloroacroilamida o bromoacroilamida.
10. benzoilamida, metilsulfonilamida, etilsulfonilamida, cloro metilsulfonilamida, bencensulfonilamida y metilbencensulfonil amida; grupos alquílicos substituidos, por ejemplo grupos perfluoralquílicos, como el grupo trifluormetílico; además
15. grupos alcoxialquílico, aciloxialquílico, cianoalquílico y carboxialquílico; estos últimos de preferencia en calidad de sustituyentes N. Todos los componentes arílicos carbocíclicos de estos sustituyentes pueden estar substituidos asimismo.
20. Lo mismo es válido para las materias de partida.
- Se obtienen los colorantes de formazan, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado de la fórmula I, según la invención, según procedimientos diferentes. Uno consiste en
25. que el compuesto diazoico de una amina de la fórmula general
II



se copula con un componente de copulación de la fórmula general IIIa



en donde

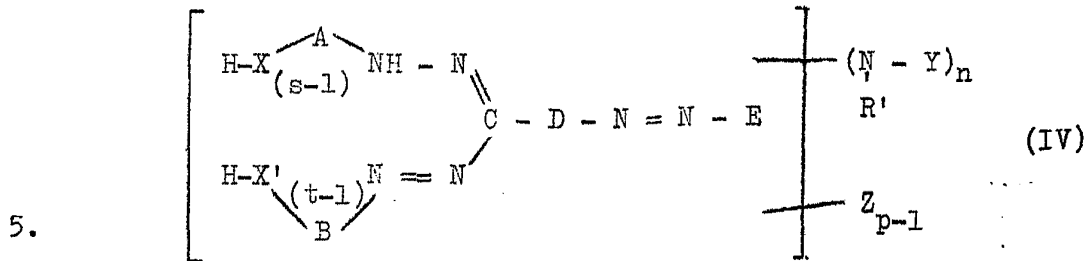
10. R significa hidrógeno o un sustituyente reemplazado por la copulación azoica y

H-X' o bien H-X significa grupos metalizables o sustituyentes transformables en grupos metalizables,

15. y se eligen los componentes II y IIIa de forma que A, B y E contengan en conjunto a lo sumo 2 sustituyentes -NR'-Y y

A, B, D y E contienen en conjunto a lo sumo 5 Z en calidad de sustituyentes,

20. para formar un colorante de formazan de la fórmula general IV,



en la que

10. H-X' y H-X tienen la significación indicada bajo las fórmulas II y IIIa y los símbolos usuales la significación indicada bajo la fórmula I,

15. en donde se hace reaccionar o los componentes II y IIIa simultáneamente con la copulación o el colorante de formazan de la fórmula IV subsiguientemente a la copulación con un agente introductor de un metal pesado Me para formar un colorante de formazan de la fórmula I, fibrorreactivo, conteniendo metal pesado.

20. En calidad de compuesto diazoico de aminas de la fórmula II sin un grupo H-X' metalizable en posición orto en el núcleo B al enlace de nitrógeno puede utilizarse cualquier amina diazoable, primaria aromática de la serie homocíclica o heterocíclica. Como ejemplos se citan: amino benceno y sus ácidos mono- o disulfónicos, así como ácidos

25. mono- o dicarboxílicos; aminobencenos y ácidos aminobencen-sulfónicos alquil-, alcoxi-, fenoxi-, halógeno-, nitro-,



- ciano-, trifluormetil-, acetilamino-, haloalcanoilamino-
y/o benzoilamino-substituidos, ácidos aminodifenilaminosulfóni-
cos; compuestos aminodifenilsulfónicos y aminofenilalquil-
sulfónicos y sus ácidos sulfónicos; aminobencenos y ácidos
5. aminobencenosulfónicos 6-metilbenzotiazolil-2-, benzotriazo-
lil-1- o -2-, naftotriazolil-2-, benzinidazolil-2-substitui-
dos, aminonaftalinas, particularmente ácidos aminonaftalin-
mono-, -di- o -tri-sulfónicos, que pueden estar substituidos
ulteriormente, por ejemplo mediante grupos hidroxílicos,
10. nitro, o acilamino, como grupos acetilamino, benzoilamino
o arilsulfonilamino; grupos fenilamino, fenilureido, aréno
triazolilo; ácidos aminoestilbensulfónicos, como ácidos 4-
amino-estilben-4'-nitro-, -4'-acilamino- o -4'-naftotriazolil-
2,2'-disulfónicos, 2-amino-6-metil-benzotiazol, 6-aminoqui-
15. nazolina, 5-aminobenzotiazol o 2-aminotiazol.

- En calidad de componentes diazoicos de aminas de
la fórmula II con grupo H-X' metalizable en posición orto
al enlace de nitrógeno en el núcleo B se utiliza con ven-
taja los compuestos o-hidroxiaminobencénico y o-hidroxiamino
20. naftalínico y o-aminocarboxilbencénico y o-aminocarboxilnaf-
talínico usuales para la preparación de colorantes azoicos
metalizables. Como ejemplos se citan: 2-hidroxi-1-amino
bencenos o bien ácidos 2-hidroxi-1-aminobencen-3-, -4-, -5-
ó -6-sulfónicos o ácidos 2-aminobencen-1-carboxílicos al
25. quil-, alcoxi, halógeno-, nitro-, alquilsulfonilo-, acila



- mido-, sulfamido-, N-alquil- o N-cicloalquilsulfamido-substituidos una o varias veces, en forma igual o diferente, o bien ácidos 2-aminobencen-1-carboxílicos sulfonados, como ácido 2-aminobencen-1-carboxílico-5-sulfonado, además
5. ácidos o-aminonaftalin-carboxílicos asimismo sulfonados, eventualmente substituidos ulteriormente, como el ácido 2-aminonaftalin-3-carboxílico, el ácido 2-amino-3-carboxinaftalin-6-sulfónico y el ácido 2-amino-3-carboxinaftalin-6,8-disulfónico, el ácido 2-hidroxi-1- o -3-aminonaftalin
10. sulfónico, los ácidos 1-hidroxi-2-aminonaftalinsulfónicos, como por ejemplo el ácido 2-hidroxi-1-aminonaftalin-4-sulfónico y sus compuestos nitrados o sulfonados en posición 6. Como componentes diazoicos con el grupo de amida de disociación ácida, en posición orto al enlace de nitrógeno en el
15. núcleo B, se citan por ejemplo: 2-aminobencimidazol, 4-aminobenzotriazol, 7-aminoindazol, 5-aminotriazol o 3-aminobenzopirazol, que pueden mostrar todos los substituyentes de anillo C inertes citados bajo la fórmula I, usuales en colorantes azoicos.
20. En calidad de componentes diazoicos de aminas de la fórmula II con un substituyente en posición orto al enlace de nitrógeno en el núcleo B transformable en un grupo H-X' metalizable se citan: 1-aminobencen-2-bis-(alquil-
25. o arilsulfonil)-imidas así como sus derivados substituidos en el anillo, por ejemplo la 1-aminobencen-2-bis-(4'-metil



bencensulfonil)-inida así como los compuestos 4 ó 5-cloro-,
-alcoxi-, -alquilsulfonil-, -ciano-, -trifluormetil- o
-metílico correspondientes, que se diazoan, copulan y se
dejan saponificar bajo condiciones alcalinas suaves para
5. formar los colorantes p-toluensulfonilamidobencenazoicos
metalizables correspondientes. También pueden entrar en
consideración o-alcoxiarilaminas inferiores que se someten
a una metalización desalquilante.

10. Todos estos compuestos diazoicos de aminas de la
fórmula II son conocidos y pueden prepararse según métodos
conocidos.

Los componentes de copulación de la fórmula general
IIIa son preparables según métodos diferentes. Se obtiene
15. por ejemplo, cuando se diazoa un aldehído aminoarílico
diazoable $O=CH-D-NH_2$ y se copula con un componente de copu-
lación E-H y luego el colorante azoico obtenido se condensa
con una arilhidrazina de la fórmula $H-X_{(s-1)}-A-NH-NH_2$ para
formar la arilhidrazona de la fórmula IIIa. O puede conden-
20. sarse primero un aldehído aminoarílico $O=CH-D-NH_2$ con una
arilhidrazina de la fórmula $H-X_{(s-1)}-A-NH-NH_2$ y luego la
aminoarilhidrazona obtenida se diazoa y se copula con un
componente de copulación E-H para formar arilhidrazona de
la fórmula IIIa. En este procedimiento, D es el radical de
25. un componente azoico, E el radical de un componente de copu-
lación y $H-X_{(s-1)}-A-$ el radical de un componente diazoico,



3-amino-4-metoxi-benzaldehido, 4-amino-3-clorobenzaldehido y 5-amino-3-clorobenzaldehido.

También se pueden utilizar aminoaldehidos polinucleares y heterocíclicos, por ejemplo naftaldehidos, como

5. el 3-hidroxi-naftaldehido-2, 4-hidroxi-naftaldehido-1, 4-hidroxi-6-nitro-naftaldehido-1 o 6-amino-bencimidazol-2-aldehido. Este último se obtiene a partir de 4-acilamino-1,2-diaminobenceno mediante condensación con ácido dicloroacético y saponificación del 2-dicloro-metil-6-acetamido-

10. -bencimidazol obtenido. Este se utiliza convenientemente como sal, que se aísla con ácidos.

Los aminoarilaldehidos o bien las aminoarilhidrazonas se diazoan en solución clorhídrica y se copulan con cualquier componente de copulación E-H. Con el fin de producir colorantes verdes, se copula de preferencia con los

15. llamados "componentes amarillos", por ejemplo con un compuesto aminobencénico que copula en posición para a un grupo amino, que se utiliza de preferencia en forma de ácido fenilaminometansulfónico y se saponifica tras la copulación

20. para formar el compuesto amino libre, con fenoles que copulan en posición orto o para al grupo hidroxílico, por ejemplo o- o p-alquilfenoles, con arilamidas de ácido acilacético, con 5-hidroxi- o 5-aminopirazoles, particularmente con l-

25. fenil-3-metil-5-hidroxi o 5-amino-pirazoles eventualmente



- substituidos, con dialquildihidroresorcinas, con acetoacetyl anilidas, como acetoacetylaminobenceno, ácido 1-acetoacetylaminobencen-3-sulfónico, ácido 1-acetoacetyl-amino-4-bromobencen-2- o -3-sulfónico, con malonilureas, y 2,4-dihidroxi quinolinas. Para obtener tonos de color cubierto, también se puede copular con naftoles, ácidos naftolsulfónicos, aminonaftalinas y sus ácidos sulfónicos, así como aminonaftoles y sus ácidos sulfónicos, como los ácidos I-, H- o K, con ácidos acilamidonaftol-sulfónicos, como el ácido 2-beta-clorocrotonilamido-5-hidroxi-naftalin-7-sulfónico, con 2-hidroxi-3-naftoil-anilidas, como el ácido 1-(2'-hidroxi-3'-naftoilamido)-bencen-4'-sulfónico.
- 5.
- 10.

- Los colorantes azoicos de aminoarilaldehidos diazoados y que copulan con E-H se condensan con las arilhidrazinas $H-X_{(s-1)}-A-NH-NH_2$ para formar componentes de copulación de la fórmula IIIa. Estas arilhidrazinas pueden derivarse de aminas aromáticas de las series bencénica y naftalínica, que muestran los substituyentes de anillo usuales en componentes diazoicos, que no prolongan el sistema de resonancia del colorante, como por ejemplo halógeno, como cloro o bromo; grupos alquílicos inferiores, grupos alcoxi inferiores, grupos alquilsulfonílicos inferiores, grupos alcanoilamino inferiores o el grupo nitro o el grupo de ácido sulfónico. Sin embargo asimismo están substituidos en forma o-carboxi y o-hidroxi en el núcleo A.
- 15.
- 20.
- 25.



La condensación para los componentes de copulación de la fórmula IIIa se efectúa muy fácilmente, eventualmente mediante calentamiento en solución acuosa u orgánica. Los colorantes de aminoarilhidrazonas diazoadas forman directamente los componentes de copulación de la fórmula IIIa.

5.

Se obtienen los compuestos de la fórmula IIIa, además, cuando se copula un hidroxiaril- o aminoarilaldehído apto para copulación con el compuesto de diazonio de una amina E-NH₂, en caso deseado se acila el grupo amino y luego se condensa el colorante azoico obtenido con una arilhidrazina de la fórmula H-X_(s-1)-A-NH-NH₂ para formar el componente de copulación de la fórmula IIIa. E es en esto el radical de un componente diazoico y D el radical de un componente de copulación.

10.

15.

Como hidroxil- o amino-arilaldehídos aptos para copulación son apropiados: 3-bromo-5-amino-benzaldehído, 3-aminobenzaldehído, salicilaldehído, resorcilaldehído, 4-hidroxibenzaldehído, los acetoacetilaminobenzaldehídos obtenibles a partir de aminobenzaldehídos y dicetenas, como por ejemplo 3- o 4-acetoacetilaminobenzaldehído, ácido 5-acetoacetilamino-benzaldehíd-2- o -4-sulfónico, 2- o 4-cloro-, 2,4-dicloro-, 2-bromo-, 4-etoxi-, 2-metoxi-, y 4-etil-5-acetoacetilamino-benzaldehídos, así como los hidroxil- o amino-pirazolil-benzaldehídos obtenibles a partir de los compuestos de diazonio de aminobenzaldehídos

20.

25.



mediante reducción sulfítica para formar compuestos hidrazínicos y condensación de estos últimos con ésteres alquílicos de ácido acilacético o cianoacetona.

- En calidad de componentes diazoicos de una amina
5. E-NH₂ se utiliza de acuerdo con los compuestos definidos bajo la fórmula II o bien los compuestos de diazonio correspondientes, para lo cual se reúnen para la preparación de colorantes metalizables, compuestos diazoicos que muestran grupos metalizables con componentes de copulación que
10. copulan grupos a metalizar en posición vecina.

- Si R en el componente de copulación de la fórmula general IIIa significa un sustituyente reemplazable por azo-
15. copulación, se trata del grupo formílico o carboxílico o un sustituyente transformable en el grupo carboxílico, como por ejemplo un grupo ciano, un grupo de éster de ácido carboxílico o un grupo de amida de ácido carboxílico. Se obtiene tales componentes de copulación por ejemplo al
20. copular un compuesto de diazonio de una amina de la fórmula H-X_(s-1)-A-NH₂ con un compuesto amino- o bien nitroaril metilénico o -metínico, que tras efectuar la copulación en el átomo C de la metina todavía contiene un grupo carboxílico o un sustituyente transformable en uno de tales grupos, como por ejemplo un éster de ácido amino- o bien nitrofenilformilacético, luego se reduce eventualmente el colorante
25. nitroazoico obtenido para formar el colorante aminoazoico



correspondiente, éste se diazoa, se copula con un componente de copulación E-H y en caso necesario se realiza a continuación la transformación de un substituyente transformable en un grupo carboxílico.

5. La copulación del compuesto de diazonio de aminas de la fórmula II con los componentes de copulación de la fórmula IIIa para formar colorantes de formazan de la fórmula IV se realiza según métodos conocidos y convenientemente en presencia simultáneamente de un agente introductor de metal, por ejemplo un agente introductor de calcio, magnesio, zinc o cobre. De preferencia se trabaja en medio desde débilmente ácido a débilmente alcalino y a una temperatura de 0 a aproximadamente 40°C. Si se utiliza para ello metales alcalinotérreos, éstos pueden substituirse muy fácilmente a continuación por un metal pesado Me en el colorante de formazan formado, por ejemplo mediante simple calentamiento en una solución acuosa u orgánica que contiene la sal de metal pesado.
- 10.
- 15.

20. En calidad de agente introductor de un metal pesado Me, con el que se transforma los colorantes de formazan exentos de metal de la fórmula IV o los componentes II y IIIa en copulación y metalización simultánea en los colorantes de formazan conteniendo metal pesado de la fórmula I según métodos de por sí conocidos, se utilizan las sales usuales, preferentemente acuosolubles, sim-
- 25.

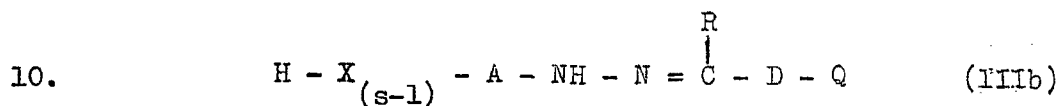


- ples o complejas de los metales pesados de los números atómicos 24 a 30 de ácidos orgánicos o inorgánicos. Para ello pueden entrar en consideración las sales acuosolubles de cromo, cobalto, níquel, zinc, manganeso y sobre todo
5. las de cobre de ácidos minerales o ácidos grasos inferiores, como sulfato de cobre y acetato de cobre. Al utilizar sales de metal pesado de ácidos minerales se trabaja convenientemente en presencia de un agente neutralizador del ácido mineral, para lo cual pueden entrar en conside-
 10. ración en especial hidróxidos alcalinos, o carbonatos alcalinos o sales alcalinas de ácidos grasos inferiores; como por ejemplo acetato alcalino, o sales alcalinas de oxiácidos polibásicos del fósforo, o amoníaco o bases de nitrógeno terciarias, como por ejemplo bases de piridina.
 15. Eventualmente pueden utilizarse asimismo sales complejas de estos metales, en donde pueden obtenerse los grupos de enlace complejo eventualmente en el producto final. El agente introductor de metal pesado se utiliza en por lo menos dosis equimolecular, de forma que por mol de
 20. colorante esté presente por lo menos un átomo de metal pesado. La metalización se realiza usualmente a temperatura ambiente hasta el final; sin embargo frecuentemente es necesario un calentamiento, por ejemplo hasta unos 80°C. Sin formador de complejo, la metalización se rea-
 25. liza convenientemente a valores de pH de 4 a 8, mientras que en presencia de formadores de complejo, como ácido



tartárico o cítrico, se trabaja de preferencia a un pH entre aproximadamente 8 a 14.

5. Una variante del procedimiento según la invención para la preparación de nuevos colorantes de formazan, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, de la fórmula I consiste en que se copula el compuesto diazoico de una amina de la fórmula II con un componente de copulación de la fórmula general IIIb



en la que

- R tiene la significación indicada bajo la fórmula IIIa,
15. Q significa un grupo amino diazable o un sustituyente transformable en un grupo amino diazable,
- H-X significa un grupo metalizable o un sustituyente transformable en un grupo metalizable y
20. A, D y s tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

- para formar un colorante de formazan en donde los componentes II y IIIb se hacen reaccionar simultáneamente con la copulación o se hace reaccionar al colorante de formazan a continuación de la copulación con un agente introductor
- 25.



Compuestos diazoicos apropiados de aminas de la fórmula II para esta forma de realización de la invención se citan en la descripción del primer procedimiento.

5. Los componentes de copulación de la fórmula general IIIb son preparables según métodos diferentes. Se obtienen por ejemplo al condensar un aminoarilaldehído de la

fórmula $\begin{matrix} O \\ || \\ H-C-D-Q \end{matrix}$ con una arilhidrazina de la fórmula

10. $H-X_{(s-1)}-A-NH-NH_2$ para formar el componente de copulación de la fórmula IIIb, o al copular un compuesto Q-D-metínico o -metilénico con un compuesto de diazonio de una amina de la fórmula $H-X_{(s-1)}-A-NH_2$ y luego al saponificar eventualmente un grupo de ácido carboxílico sustituido para formar el grupo carboxílico.

15. D tiene en este procedimiento la significación de un componente diazoico; para ello vale lo indicado precedentemente para D como componente diazoico. De preferencia D representa un radical fenilénico eventualmente sustituido

20. ulteriormente mediante grupos sulfónicos, halógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior o el grupo hidroxilo o también un radical naftilénico eventualmente sustituido ulteriormente mediante el grupo hidroxilo.

25. Q en la significación de un sustituyente transformable en un grupo amino primario diazoado significa sobre

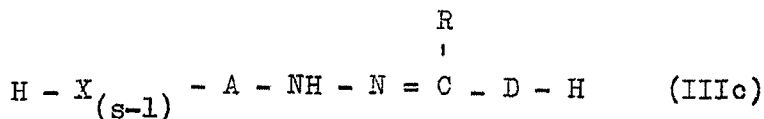


todo el grupo nitro o un grupo acilamino, que puede transformarse mediante reducción o bien saponificación en el grupo amino diazoable.

5. Como componente de copulación E-H se utilizan los que están de acuerdo con los compuestos descritos bajo el primer procedimiento.

10. También para la copulación y metalización para formar colorantes de aminoformazan de la fórmula general V vale lo indicado en la descripción del primer procedimiento. La diazoación del colorante de aminoformazan así como la copulación con un componente de copulación E-H para formar colorante de formazan de la fórmula general I se efectúa según los métodos usuales de diazoación y copulación.

15. Otra variante del procedimiento según la invención para la preparación de nuevos colorantes de formazan, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, de la fórmula I consiste en que 2 equivalentes del compuesto diazoico de una amina de la fórmula II se copula con un componente de copulación de la fórmula IIIc



en la que

25. R tiene la significación indicada bajo la fórmula IIIa,



D significa el radical de un componente de copulación,
H-X significa un grupo metalizable o un sustituyente transformable en un grupo metalizable y
A y s tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

5. en donde los componentes se eligen de forma que A y B contengan en la fórmula I en conjunto a lo sumo 2 sustituyentes -NR'-Y y A, B y D contengan en conjunto a lo sumo 5 Z como sustituyentes,

10. para formar un colorante de la fórmula IV, en la que E es idéntica a $H-X'_{(t-1)}-B$ y los símbolos usuales tienen las significaciones precitadas,

15. en donde se hace reaccionar los componentes II y IIIc simultáneamente con la copulación o se hace reaccionar al colorante de formazan de la fórmula IV a continuación de la copulación con un agente inductor de metal pesado Me para formar un colorante de formazan de la fórmula general I, en la que E es idéntica a $X'_{(t-1)}-B$.

20. Los compuestos diazoicos de aminas de la fórmula II para esta forma de realización de la invención se citan en la descripción del primer procedimiento.

25. Los componentes de copulación de la fórmula general IIIc son preparables según métodos diferentes. Se obtienen por ejemplo al condensar un araldehido de la fórmula



$\begin{matrix} O \\ | \\ H-C-D-H \end{matrix}$ con una arilhidrazina de la fórmula $H-X_{(s-1)}-A-NH-NH_2$

5. para formar arilhidrazona de la fórmula IIIc, o al copular un compuesto H-D-netínico o -metilénico con un compuesto de diazonio de una amina de la fórmula $H-X_{(s-1)}-A-NH_2$ y luego saponificar eventualmente un grupo de ácido carboxílico substituido para formar grupo carboxílico.

10. D tiene en este procedimiento la significación de un componente de copulación; para ello vale lo indicado al inicio para D como componente de copulación. En el caso más simple, D puede ser un radical aminofenílico o hidroxifenílico por ejemplo un radical 3-amino-1-fenílico, 2-hidroxi-1-fenílico o 2,4-dihidroxi-1-fenílico.

15. Para la copulación y metalización para formar colorantes de formazan fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, de la fórmula general I, valen las condiciones indicadas en la descripción del primer procedimiento.

20. Otra variante del procedimiento según la invención para la preparación de estos nuevos colorantes de formazan de la fórmula I consiste en que un colorante de formazan conteniendo metal pesado, de la fórmula general I, en la que Y significa aquí hidrógeno, se hace reaccionar con un compuesto pirinidínico, que muestra por lo menos 2 átomos de flúor móviles, y que puede estar todavía substituido
- 25.



ulteriormente, para formar un colorante de formazan, fibrorreactivo, conteniendo metal pesado de la fórmula general I.

5. Como compuestos pirimidínicos apropiados para esta forma de realización de la invención pueden entrar en consideración las pirimidinas citadas en la descripción del primer procedimiento.

10. La elaboración y aislado de los colorantes de formazan, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, de la fórmula general I, obtenibles de acuerdo con la invención, se efectúa según métodos usuales. Eventualmente se purifican los productos brutos mediante disolución y precipitación.

15. En colorantes de formazan, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, de la fórmula I, de acuerdo con la invención fácilmente accesibles y en especial valiosos, que se caracterizan por buenas propiedades tintóreas, los radicales A, B, D y E contienen en total de 2 a 5 grupos
20. de ácido sulfónico como Z, Me significa cobre, A es un radical fenilénico eventualmente substituido ulteriormente mediante halógeno, alquilo inferior, alquilsulfonilo inferior o el grupo nitro, o un radical naftilénico eventualmente substituido ulteriormente mediante el grupo nitro, B
25. es un radical fenilénico eventualmente substituido ulterior-



- mente mediante halógeno, alquilo inferior, alquilsulfonilo inferior o el grupo nitro, E significa un radical fenílico eventualmente substituido ulteriormente mediante halógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, el grupo hidroxilo, el grupo nitro o el grupo acilarino, o un radical naftílico substituido ulteriormente mediante el grupo hidroxilo o arilamino, o un radical diarílico o un radical de la serie acetoacética fenilamídica o un radical de pirazolona-4 eventualmente substituida ulteriormente, X es el grupo -COO-, X' es oxígeno de dos enlaces y n es 1.
- 5.
- 10.

- Estos colorantes reactivos en especial interesantes se obtienen de preferencia mediante reacción de colorantes de formazan de la fórmula I, en la que Y significa hidrógeno, con las pirimidinas citadas al inicio, en especial con 2,4,6-trifluorpirimidina o 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina.
- 15.

- Los colorantes de formazan de la fórmula I, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, obtenidos según la invención se utilizan para teñir o estampar materias textiles o sintéticas de todas clases. Los colorantes de formazan según la invención exentos de grupos acuosolubles pueden utilizarse por ejemplo para teñir materias sintéticas de todas clases, como lacas, barnices o masas de hilatura de acetilcelulosa o poliamidas sintéticas.
- 20.
- 25.



- Los colorantes de formazan, fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, según la invención, que contienen grupos acuosolubles, como por ejemplo grupos de ácido carboxílico o de ácido fosfónico y sobre todo grupos de ácido sulfónico y 1 ó 2 grupos fibrorreactivos $-NR'-Y$, se muestran como polvo oscuro, que en la forma de sus sales alcalinas son de muy buena solubilidad en agua. Son apropiados para teñir o estampar cuero, papel y material fibroso, en especial material fibroso de polipéptidos naturales o sintéticos,
5. como por ejemplo lana, seda, nilón y fibras de poliuretano. Los colorantes según la invención, que muestran un grupo de ácido sulfónico, un grupo alquilsulfonílico inferior o un grupo sulfaróilo, poseen una afinidad muy buena frente a la lana y material fibroso que tintórealmente se comporta
10. similarmente y se revelan en forma prácticamente total en baño desde neutro hasta débilmente ácido. La solubilidad al agua de tales colorantes puede todavía elevarse mediante mezcla de agentes reticulantes o dispersantes anionactivos o no-ionógenos o de agentes de Coupage.
- 15.
20. Para teñir material fibroso proteínico se utilizan los nuevos colorantes ventajosamente en baño débilmente ácido por ejemplo débilmente acético. A menudo es indicada la adición de compuestos que contienen nitrógeno básico, por ejemplo compuestos amónicos policuaternarios. Para los estampa-
25. dos y tinciones de lana producidos con ellos, no es necesario



un postratamiento en baño alcalino con el objeto de mejorar la solidez a la humedad gracias al valor de fijación muy elevado de los nuevos colorantes reactivos.

- Los nuevos colorantes de formazan de la fórmula I,
5. fibrorreactivos, obtenidos según la invención, son de muy buena solubilidad en agua en forma de sus sales alcalinas, con tal que las materias de partida se elijan de forma que por molécula de colorante esté presente por lo menos de 2 a 5 grupos de ácido sulfónico. Estos son apropiados en especial
10. para teñir o estampar material de celulosa natural o regenerada, como lana celulósica, yute, ramió, cáñamo y sobre todo algodón.

- Se tiñe a estos materiales con los nuevos colorantes de formazan según métodos conocidos. El material de celulosa
15. se impregna o estampa por ejemplo a temperatura baja, por ejemplo a 20-50°C, con la solución de colorante eventualmente espesada y luego se fija el colorante mediante tratamiento con agentes ligadores de ácido. Como tales pueden entrar en consideración por ejemplo carbonato sódico, carbonato potásico,
20. fosfato disódico y trisódico, lejía de sosa, y a temperaturas por encima de 50°C asimismo bicarbonato potásico o sódico. En lugar de someter las materias impregnadas a un postratamiento alcalino, puede adicionarse el agente ligador de ácido de preferencia en forma de carbonatos alcalinos
25. en muchos casos asimismo ya en el baño de impregnación o



pastas de estamper y luego se efectúa el revelado de la tinción mediante breve calentamiento o vaporizado a temperaturas por encima de 100°C a 160°C o mediante largo reposo a temperatura ambiente. La adición de agentes hidrótrofos a las pastas de estamper y baños de impregnado es ventajosa en este procedimiento, por ejemplo la adición de urea en dosis de 10 a 200 gramos por litro de colorante.

10. El material de celulosa se tiñe ventajosamente con los colorantes de formazan fibrorreactivos, según la invención, según el procedimiento de extracción, al introducir por ejemplo la celulosa a teñir en el baño de color que contiene un agente ligador de ácido y eventualmente asimismo sales neutras, como por ejemplo cloruro sódico o sulfato sódico, en un baño largo y a temperatura ligeramente elevada, el baño de color se calienta paulatinamente a temperaturas de 40 a 100°C y el proceso de teñido se realiza hasta el final a esta temperatura. Las sales neutras que aceleran la extracción del colorante pueden adicionarse al baño eventualmente asimismo antes para alcanzar la temperatura de baño propia.
- 15.
- 20.

25. Mediante el tratamiento con agentes ligadores de ácido se enlazan los nuevos colorantes reactivos químicamente a las fibras, y en especial las tinciones de celulosa son tras el enjabonado con objeto de eliminar el colorante no fijado, de solidez característica a la humedad. Sorprenden-



temente, el colorante no fijado se puede lavar muy fácil y totalmente a pesar de la elevada substantividad de los colorantes de formazan según la invención sobre el substrato.

- Los colorantes de formazan, fibrorreactivos, según
5. la invención, se caracterizan por una intensidad de color, en parte asimismo por su tono de color puro y sobre todo por su elevada facultad de reacción. Por ello es sorprendente que a pesar de la elevada facultad de reacción de los nuevos colorantes de formazan, los preparados de teñido y
 10. estampado con ellos obtenibles son muy estables, y además, que las tinciones y estampados con ellos producidas muestran una buena estabilidad, en especial frente a la hidrólisis ácida y alcalina. Las tinciones de color intenso producidas con los colorantes de formazan según la invención, sobre
 15. fibras de polipéptidos y celulosa son de color corinto, pardo, violeta, gris, oliva hasta verde puro. 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 al lavado, a los álcalis, al batanado y al sudor. Además, las tinciones
 20. son homogéneas y muestran una estabilidad inesperadamente elevada frente a fenómenos de coacción. Los colorantes de formazan según la invención muestran por último un elevado rendimiento de fijación asimismo a temperaturas bajas (10-50°C); el colorante no fijado se elimina muy bien por lavado lo que
 25. es una de las condiciones esenciales para buena solidez a

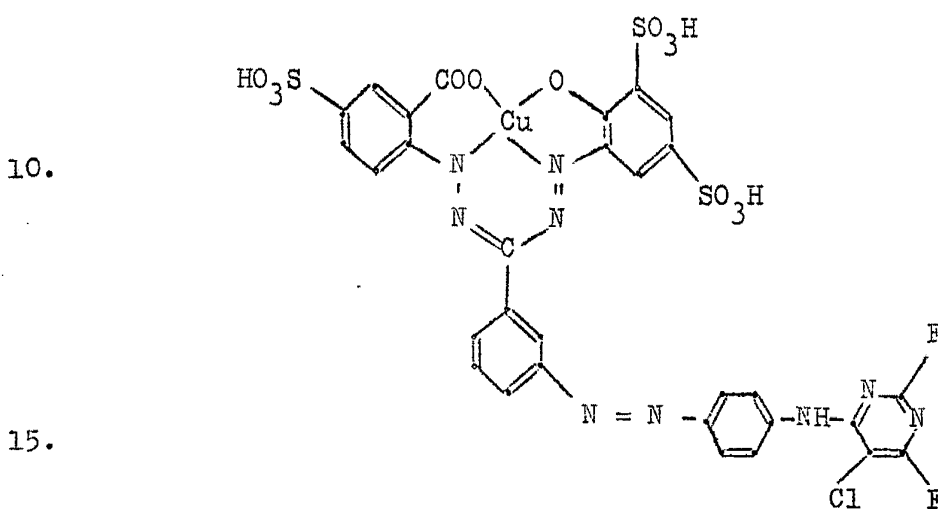


la humedad, y las tinciones son estables frente a los aprestos usuales para resinas sintéticas.

Otros detalles se indican en los Ejemplos siguientes. Las temperaturas se indican en grados Celsius.

5.

EJEMPLO 1



53,3 gramos de la arilhidrazona obtenida mediante condensación de ácido 2-carboxi-fenilhidrazin-4-sulfónico con ácido 3'-formilazobencen-4-amino-metansulfónico se disuelven hasta neutralidad en 500 cc de agua y se tratan con 30 gramos de bicarbonato sódico. A esta solución se deja afluir en el término de 1 hora a 20-25°, la solución de diazonio, obtenida mediante diazoación de 26,9 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico, junto con 100 cc de una solución acuosa uno molar de sulfato de

20.

25.



- cobre. Tan pronto como termina la copulación, se eleva la temperatura a 50-55° y la solución del colorante complejo de cobre formado se trata con una solución acuosa concentrada de hidróxido sódico hasta que la concentración de la lejía es del 5%. Luego la mezcla se agita durante 3 horas
5. a 50-55° con objeto de saponificar el grupo de ácido amino metansulfónico. Seguidamente precipita el colorante de aminoformazan formado mediante adición de cloruro sódico, se filtra y se lava con solución de cloruro sódico. El género del filtro se disuelve en 500 cc de agua de 20-25° y se trata con 16,9 gramos de 2,4,6-trifluor-5-cloro-piridina. La mezcla reaccional se agita durante 4 a 8 horas a 20-25°, con lo que el valor de pH se mantiene a 6,5-7,0 mediante adición de una solución de carbonato sódico al 20%.
10. El colorante reactivo obtenido de la fórmula precedente precipita luego con cloruro sódico, se filtra, a continuación se lava con solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 60°.
15. Este colorante es un polvo negro, que se disuelve en agua con color verde oscuro. Tiñe algodón o fibras de celulosa regenerada en baño abundante en presencia de carbonato sódico como agente ligador de ácido en tonos verde oscuro. Las tinciones verdes son de muy buena solidez a la luz y a la humedad tras un tratamiento en caliente durante
20. 10 minutos con una solución de jabón.
- 25.



- Si se adiciona a gotas la solución de sal de diazonio sola es decir sin adición simultánea de la solución de sulfato de cobre acuosa a la solución de copulación a un pH de aproximadamente 11-13, se forma el colorante de formazan exento
5. de metal, que como se describe en este ejemplo, precipita por salificación, se aísla, a continuación se cuprifica en solución acuosa, se saponifica y puede hacerse reaccionar con 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina para formar el colorante de la fórmula anterior.
10. Se obtienen colorantes con propiedades similares cuando en lugar del componente diazoico utilizado en este ejemplo, se utilizan dosis equivalentes de uno de los componentes diazoicos relacionados en la siguiente Tabla I, columna II, y en lugar de la arilhidrazona utilizada en este
15. ejemplo, dosis equivalentes de una de las hidrazonas indicadas en la columna III y en lugar del agente formador de complejo, o bien del compuesto pirimidínico utilizado en el Ejemplo, los metales formadores de complejo o bien com-
20. puestos pirimidínicos relacionados en las columnas IV o bien V y se procede usualmente en forma análoga a la descrita en el Ejemplo 1. La columna VI da el tono de color de las tinciones obtenidas con los correspondientes colorantes de formazan sobre fibras de celulosa.
25. También se obtiene el mismo colorante cuando la



hidrazona, obtenida mediante copulación de ácido 1-amino-2-carboxibencen-4-sulfónico diazoado con éster etílico de ácido 3-(4'-aminofenilazo)-fenilformilacético, y saponificación del grupo de éster tras finalizar la copulación, se

5. copula con 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico en presencia de un equivalente de sulfato de cobre y se hace reaccionar el colorante de aminoazoformazan obtenido con 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina como se describe en el Ejemplo 1.



TABLA I

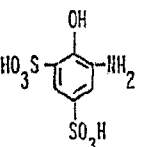
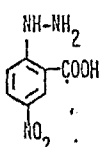
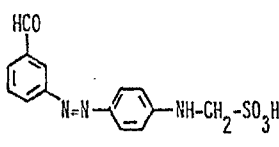
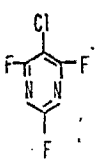
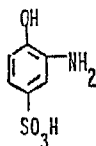
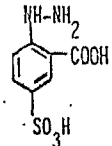
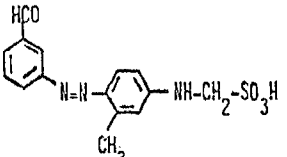
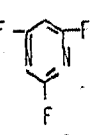
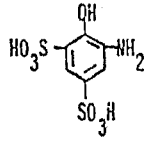
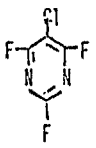
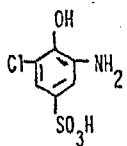
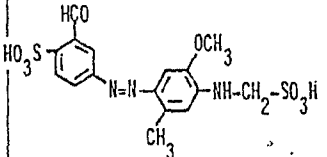
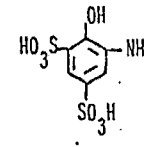
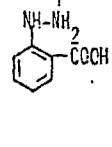
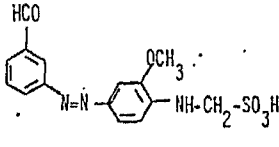
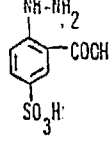
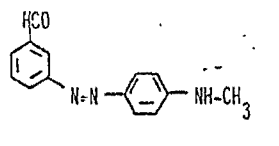
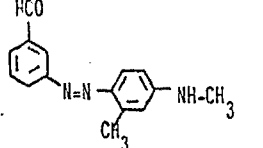
I	II	III		IV	V	VI
Nº	Componente diazoico	Componente hidrazónico	Componente Aldehídico	Metal formador de complejo	Compuesto pirimídico	Tono de color sobre celulosa
1				Cu		verde
2				Cu		verde
3		id.	id.	Cu		verde
4		id.		Cu	id.	verde
5				Cu	id.	verde
6	id.			Cu	id.	verde
7	id.	id.		Cu	id.	verde



Tabla I (continuación)

	I	II	III	IV	V	VI	
5.	8				Cu		verde
	9	id.	id.		Ni		pardo
10.	10	id.			Co	id.	verde
	11				Cu	id.	verde
15.	12				Cu	id.	verde
	13			id.	Cu	id.	verde
20.	14			id.	Cu	id.	verde
25.	15			id.	Cu	id.	verde

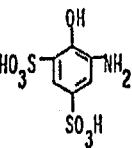
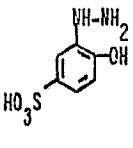
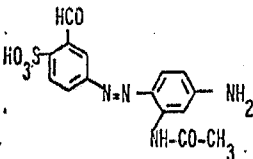
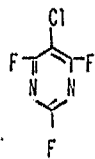
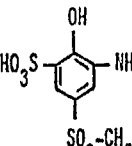
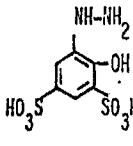
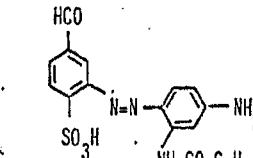
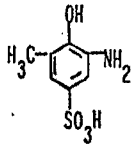
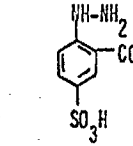
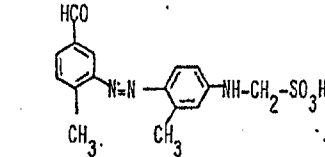
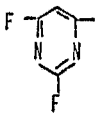


Tabla I (continuación)

I	II	III	IV	V	VI	
5.				Cu		verde
		id.		Cu	id.	verde olivá- ceo
10.		id.		Cu	id.	verde olivá- ceo
20.		id.		Ni	id.	pardo
	id.			Co	id.	verde
25.				Cu	id.	verde
30.		id.		Cu	id.	verde

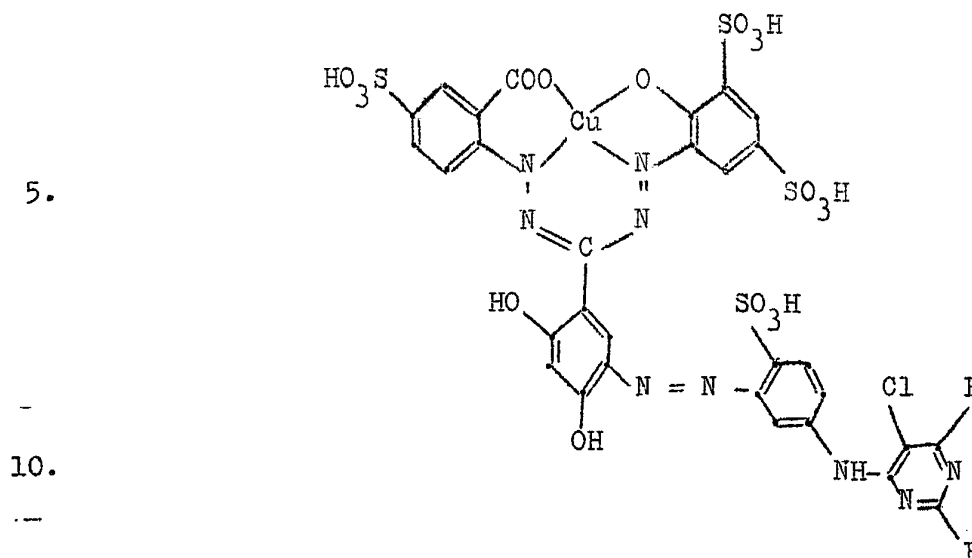


Tabla I (continuación)

I	II	III	IV	V	VI	
5. 23				Cu		verde
10. 24				Cu	id.	verde
10. 25				Cu		verde



EJEMPLO 2



35,2 gramos de la arilhidrazona, obtenida mediante condensación de ácido 2-carboxifenilhidrazin-4-sulfónico con 2,4-dihidroxi-benzaldehido, se disuelve en 650 cc de agua. A esta solución se deja afluir en el término de 1 hora a 0-5º, la solución de sal de diazonio, obtenida mediante diazoación de 23,0 gramos de ácido 1-amino-3-acetilaminobencen-6-sulfónico, con lo que el valor de pH se mantiene a 6-7 mediante adición de solución de carbonato sódico acuosa. Tras 1 hora de agitación a 0-5º finaliza la copulación. A la solución del colorante azoico obtenida se deja afluir en el término de 1 hora la solución de sal de diazonio, obtenida mediante diazoación de 26,9 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico, junto con 100 cc de una solución acuosa uno no-



- lar de sulfato de cobre, mientras el valor de pH se mantiene a 5,5-6,5 mediante adición de una solución acuosa de carbonato sódico. Así que finaliza la copulación, precipita el colorante complejo de cobre con cloruro sódico, se filtra y se lava con solución de cloruro sódico. El género del filtro se añade a 500 cc de una solución de hidróxido sódico acuosa al 10% y la mezcla se agita durante 5 horas a 90-100° con objeto de saponificar el grupo acetilamino. A continuación se regula el valor de pH de la solución con ácido clorhídrico
5. a 6, se añade en esta solución a 30-35°, 16,9 gramos de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina y la temperatura se mantiene a 30-35° y el valor de pH a 6,0-6,5 mediante adición de solución de carbonato sódico al 20%, hasta que no es perceptible ningún grupo amino libre. El colorante reactivo obtenido
10. de la fórmula precedente precipita con cloruro potásico, se filtra, se lava con solución de cloruro potásico y se seca en vacío a 60°. El colorante es un polvo negro, que se disuelve en agua con color azul oscuro. Tíñe fibras de celulosa en presencia de carbonato sódico como agente ligador de
15. ácido, en tonos verde azulados, que son de muy buena solidez a la luz y al lavado tras 10 minutos de enjabonado.

- También se obtiene el mismo colorante, cuando se suspende en agua 37,9 gramos del colorante monoazoico, preparado mediante copulación de ácido 1-amino-3-acetilamino bencen-6-sulfónico diazoado con 2,4-dihidroxibenzaldehido,
- 25.



se trata con 34,4 gramos de ácido 2-hidrazino-5-sulfobenzoico y la mezcla reaccional se agita a un valor de pH de 4,5-5,5 y a una temperatura de 40-45° durante 12 horas. La hidrazona formada se hace reaccionar luego como en el ejemplo descrito con ácido 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico diazoado y solución acuosa de sulfato de cobre para formar colorante complejo de cobre, el colorante de formazan obtenido se saponifica como se describe en el Ejemplo y se hace reaccionar con 2,4,6-trifluor-5-cloro-piridina.

10.

Se obtienen colorantes con propiedades similares cuando se utiliza en lugar de los componentes indicados en el Ejemplo 2, dosis equivalentes de los componentes relacionados en la siguiente Tabla II y se procede usualmente como se indica en el Ejemplo. En la columna VII de la Tabla II se dan los tonos de color de las tinciones obtenidas con los colorantes de formazan correspondientes sobre fibras de celulosa.

15.

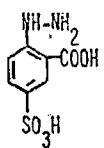
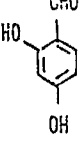
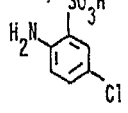
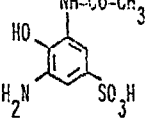
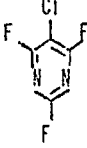
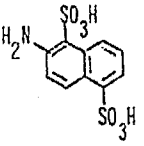
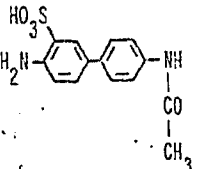
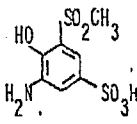
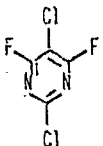
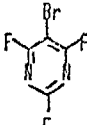


TABLA II

I	II		III	IV	V	VI	VII
Nº	Hidrazona a base de		Primer componente diazoico	Segundo componente diazoico	Metal formador de complejo	Compuesto pirimidinico	Tono de color sobre celulosa
	Componente hidrazinico	Componente aldehydico					
5.					Cu		verde azulado
10.	id.			id.	Cu		gris
	3	id.		id.	Cu	id.	gris
15.	4	id.			Ni		corinto
20.	5	id.			Cu	id.	gris
	6					Cu	id.
25.	7	id.			Cu	id.	gris

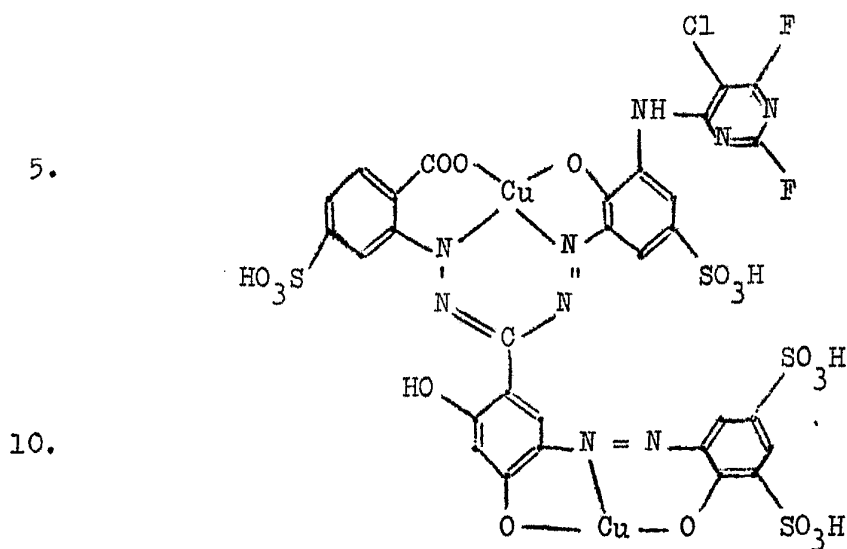


Tabla II (continuación)

I	II		III	IV	V	VI	VII
8					Cu		gris
5. 9	id.	id.		id.	Cu	id.	gris
10. 10	id.	id.			Cu		gris
11	id.	id.	id.	id.	Cu		gris



EJEMPLO 3



15.

20.

25.

35,2 gramos de la arilhidrazona, obtenida mediante condensación de ácido 2-carboxifenilhidrazin-5-sulfónico con 2,4-dihidroxi-benzaldehido se disuelven hasta neutralidad en 650 cc de agua. A esta solución se deja afluir en el término de $\frac{1}{2}$ hora a 0-5°, la solución de sal de diazonio, obtenida mediante diazoación de 26,9 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxibencen-3,5-disulfónico. El valor de pH de la solución se mantiene mediante adición de solución de carbonato sódico al 20% a 7,5-8,5. Así que finaliza la copulación, precipita el colorante azoico formado mediante adición de cloruro sódico, se filtra y se lava con solución de cloruro sódico. El género del filtro se adiciona luego a 600 cc de agua. A ello se deja afluir 200 cc de una solución acuosa



- de sulfato de cobre uno molar, con lo cual se mantiene el valor de pH a 4,0-4,5 mediante adición de solución de carbonato sódico. Después de 30 minutos se deja afluir a esta mezcla en el término de $\frac{1}{2}$ hora a un pH de 5,5-6,5 la solución de sal de diazonio, obtenida mediante diazoación de
5. 24,6 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobencen-5-sulfónico. Tras finalizar la copulación precipita el colorante de azoformazan formado mediante adición de cloruro sódico, se filtra y se lava con solución de cloruro sódico.
10. El género del filtro se adiciona a 300 cc de una solución de hidróxido sódico acuosa al 7,5% y la solución así obtenida se agita durante 5 horas a 95-100°. Tras el enfriado a 60° se regula el valor de pH de la solución a 6,0 mediante adición a gotas de ácido clorhídrico al 20%, se trata con
15. 16,9 gramos de 2,4,6-trifluor-5-cloro-piridina y la mezcla se agita a 30-35°, manteniéndose el valor de pH a 6,0-6,5 mediante adición a gotas de solución de carbonato sódico al 20%. Tan pronto como no es perceptible ningún grupo amino libre, el colorante reactivo de la fórmula precedente obtenido precipita mediante adición de cloruro sódico, y se seca en vacío a 70°. El colorante es un polvo pardo negruzco, que se disuelve en agua con color azul oscuro. Tiñe fibras de celulosa en presencia de agentes ligadores de ácido en tonos pardos, que son de buena solidez a la luz y a la humedad tras
20. 10 minutos de enjabonado.
- 25.



- También se obtiene el mismo colorante, cuando a una solución de 63,2 gramos de arilhidrazona, obtenida mediante condensación de ácido 2-carboxifenilhidrazin-5-sulfónico con 2,4-dihidroxi-5-(2'-hidroxi-3',5'-disulfofenilazo)-benzaldehído en 600 cc de agua se adiciona 30 gramos de acetato sódico y 50 gramos de sulfato de cobre. Tan pronto como se presenta una solución clara se deja afluir a esta solución en el término de 15 minutos y a 15-20°, una solución de diazonio regulada a un valor de pH de 4,5 con hidróxido sódico acuoso, obtenida mediante diazoación de 24,6 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobencen-5-sulfónico.
5. La mezcla reaccional se agita durante 2 horas a 15-20° y a un valor de pH de 7,0. Luego el colorante precipita mediante adición de cloruro potásico y sódico y se filtra. La saponificación del grupo acetílico, así como la condensación con 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina y el aislado del colorante de la fórmula precedente se realiza como se describe en este ejemplo.
- 10.
- 15.

20. Se obtienen colorantes con propiedades similares cuando se utiliza en lugar de los componentes utilizados en el Ejemplo 3, dosis equivalentes de los componentes relacionados en la siguiente Tabla III y se procede usualmente a como se indica en este Ejemplo. En la columna VII de la Tabla III se dan los tonos de color de las tinciones obtenidas con los colorantes de formazan correspondientes sobre fibras de celulosa.
- 25.

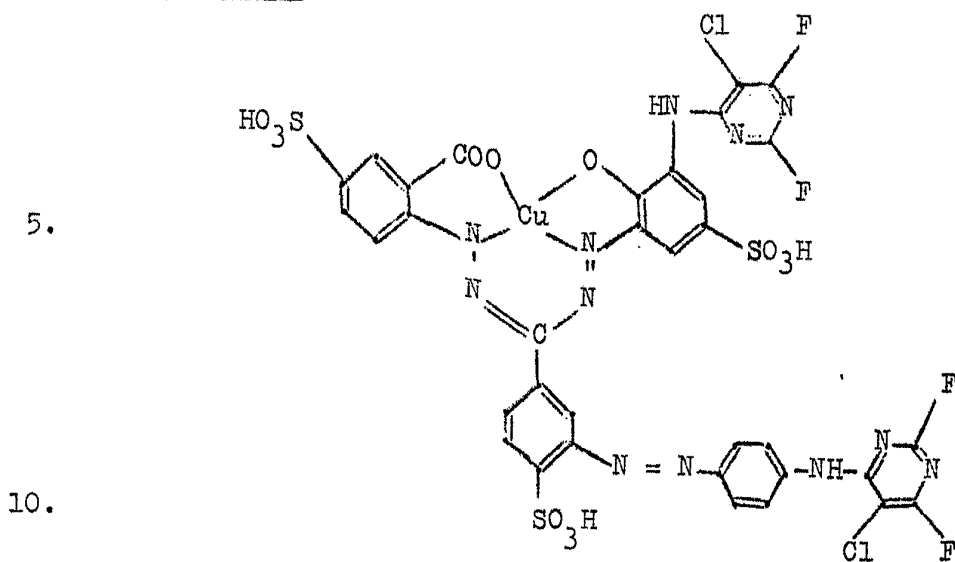


TABLA III

I	II		III	IV	V	VI	VII	
Nº	Componente hidrazónico	Componente aldehídico	Primer componente diazoico	Segundo componente diazoico	Metal formador de complejo	Compuesto piramídico	Tono de color sobre celulosa	
5.	1					Cu		pardo
10.	2				id.	Cu	id.	corinto
	3			id.	id.	Cu	id.	corinto
15.	4					Cu	id.	pardo
20.	5		id.			Cu	id.	pardo
	6	id.	id.		id.	Cu		pardo
25.	7	id.	id.			Cu	id.	pardo
	8	id.	id.	id.		Cu	id.	pardo



EJEMPLO 4



61,3 gramos de la arilhidrazona, obtenida mediante condensación de ácido 2-carboxi-fenilhidrazin-4-sulfónico con ácido 3'-formil-6'-sulfoazobencen-4-amino-metansulfónico se disuelven en 500 cc de agua hasta neutralidad y se trata con 30 gramos de bicarbonato sódico. A esta solución se deja afluir en el término de 1 hora a 20-25°, la solución de sal de diazonio, obtenida mediante diazoación de 26,9 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxibencen-3-acetilamino-5-sulfónico, junto con 100 cc de una solución acuosa uno molar de sulfato de cobre. Tan pronto finaliza la copulación, se eleva la temperatura a 90-95° y la solución del colorante de complejo de cobre formado se trata con una solución acuoso concentrada de hidróxido sódico hasta que la concentración de la lejía asciende al 5%. Luego se agita la mezcla con objeto de la



- saponificación del grupo acetilamino o del grupo de ácido aminometansulfónico durante 3 horas a 90-95°. A continuación precipita el colorante de diazinoformazan formado mediante adición de cloruro sódico, se filtra y se lava con solución de cloruro sódico. El género del filtro se disuelve luego en 500 cc de agua de 60-65° y se trata con 34,0 gramos de 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina. La mezcla reaccional se agita durante 4 a 8 horas a 30-35°, manteniéndose el valor de pH a 6,0-6,5 mediante adición de una solución de carbonato sódico al 20%. El colorante reactivo obtenido de la fórmula precedente precipita con cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 60°.
- 5.
- 10.

- El colorante es un polvo negro, que se disuelve en agua con color verde oscuro. Tíñe algodón y fibras de celulosa regenerada en baño abundante, en presencia de carbonato sódico como agente ligador de ácido, en tonos verde oscuros. Las tinciones verdes son tras un tratamiento en caliente de 10 minutos con una solución de jabón, de muy buena solidez a la luz y a la humedad.
- 15.
- 20.

- Se obtienen colorantes con propiedades similares cuando se utiliza en lugar del componente diazoico utilizado en este ejemplo, dosis equivalentes de uno de los componentes diazoicos relacionados en la columna II de la siguiente Tabla IV y en lugar de la arilhidrazona utilizada, dosis equivalentes de una de las hidrazonas indi-
- 25.



casas en la columna III y en lugar del metal formador de complejo o bien del compuesto pirimidínico utilizado, los metales formadores de complejos o bien compuestos pirimidínicos relacionados en las columnas IV o bien V en dosis equivalentes y se procede usualmente en la forma descrita en este Ejemplo. La columna VI da el tono de color de las tinciones obtenidas con los colorantes de formazan correspondientes sobre fibras de celulosa.

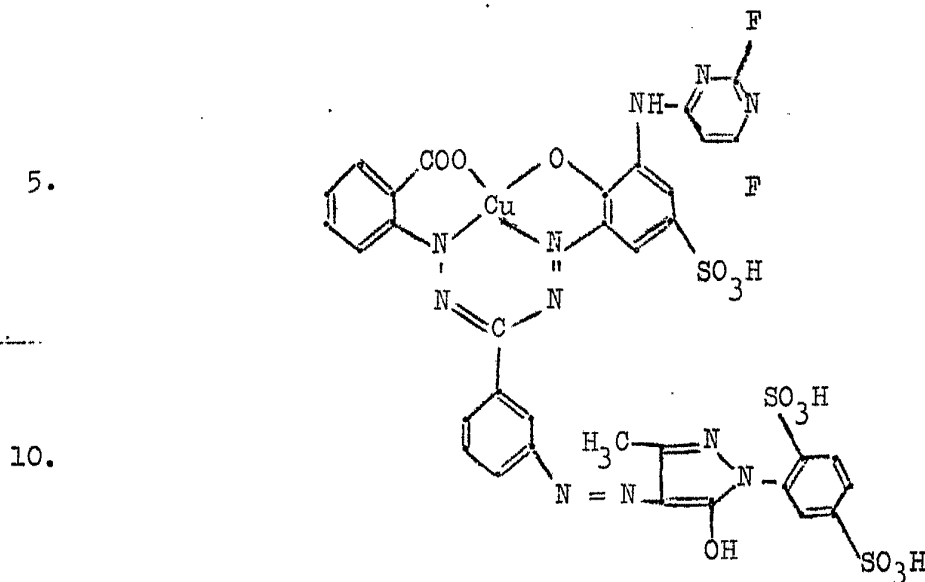
TABLA IV



I	II	III		IV	V	VI
Nº	Componente diazoico	Componente hidrazínico	Componente aldehídico	Metal formador de complejo	Complejante	Tono de color sobre celulosa
5.				Cu		verde
10.				Cu	id.	verde
15.				Cu	id.	verde
20.				Cu	id.	verde
25.				Cu	id.	verde oliváceo



EJEMPLO 5



15. 25,5 gramos de la hidrazona obtenida mediante condensación de 2-carboxifenilhidrazina y 3-aminobenzal dehidro se disuelven hasta neutralidad en 400 cc de agua y se diazoa con 50 cc de ácido clorhídrico 10-normal y 50 cc de solución de nitrito sódico 2-normal a 0-5°. La suspensión diazoica se agita durante 1 hora a 0-5°,
20. manteniendo el valor de pH a 5,0-6,0 mediante adición de carbonato sódico. En esta suspensión se introduce en el término de 1 hora 33,4 gramos de ácido 1-fenil-3-metilpirazol-(5)-on-2',5'-disulfónico. Tan pronto como
25. no es perceptible ningún compuesto de diazonio, precipita el producto de copulación obtenido mediante cloruro sódico,



- se filtra, el residuo se disuelve de nuevo en 600 cc de agua de 20-25° y se trata con 30 gramos de bicarbonato sódico. Además se adiciona en el término de 1 hora la suspensión diazónica, que se obtuvo mediante diazoación de
5. 38,6 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-(2',6'-difluorpirinidil-4'-amino)-bencen-5-sulfónico, así como 100 cc de una solución acuosa uno molar de sulfato de cobre. Tras 2 horas de agitación finaliza la copulación, luego precipita el colorante reactivo obtenido de la fórmula anterior
10. con cloruro sódico, se filtra y se lava con solución de sal común. Tras el secado en vacío a 80°, el colorante es un polvo negro, que se disuelve en agua, con color verde oscuro.
15. EJEMPLO 6
- 25,5 gramos de la arilhidrazona obtenida mediante condensación de 2-carboxifenilhidrazina con 3-aminobenzaldehído se suspenden en 400 cc de agua y se trata con 30
20. gramos de bicarbonato sódico. En esta mezcla se deja afluir en el término de 1 hora, la solución de sal de diazonio obtenida mediante diazoación de 24,6 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobencen-5-sulfónico junto con 100 cc de una solución acuosa uno molar de sulfato de cobre. Tan pronto finaliza la copulación, precipita el colorante
25. complejo de cobre obtenido con cloruro sódico, se filtra

- y se lava con solución de cloruro sódico. El género del filtro se disuelve luego a 60-65° en 500 cc de agua, se trata con 6,9 gramos de nitrito sódico y se adiciona a gotas a 0-5° sobre una solución, que consta de 25 cc de
5. ácido clorhídrico al 30% y 250 cc de hielo. Tras una hora de agitación de la mezcla a 0-5°, finaliza la diazoación. El valor de pH de la mezcla reaccional se regula a 4,5 mediante adición a gotas de solución de carbonato sódico al 20% y la suspensión diazoica se adiciona a gotas bajo
10. agitación a 20-25° a una solución, que consta de 33,4 gramos de ácido 1-fenil-3-metilpirazol-(5)-on-2',5'-disulfónico, 200 cc de agua y 20 gramos de carbonato sódico. Tan pronto finaliza la copulación, se eleva la temperatura de la mezcla reaccional a 95-98° y la solución se trata
15. con el 5% del volumen en hidróxido sódico. Se agita durante 5 horas a 95-98° y a continuación precipita el colorante mediante adición de cloruro sódico. Tras el enfriado bajo agitación a 20-25° se filtra el colorante, se lava con solución de cloruro sódico y el residuo se disuelve en
20. 500 cc de agua de 20-25°. Tras adición de 13,5 gramos de 2,4,6-trifluor-pirimidina se agita durante 2 horas a 60-65°, manteniéndose el valor de pH a 6,0-6,5 de la mezcla reaccional mediante adición a gotas de solución de carbonato sódico al 20%. Tan pronto no es perceptible ningún grupo
25. amino libre, precipita el colorante reactivo obtenido con



cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 60°. El colorante es un polvo negro, que se disuelve en agua con color verde oscuro; y es idéntico al colorante obtenido según el Ejemplo 5. Tiñe

5. fibras de celulosa en presencia de cloruro sódico como agente ligador de ácido, en tonos verde oliváceos oscuros, que tras 10 minutos de enjabonado son de muy buena solidez a la luz y a la humedad.

10. Se obtiene el mismo colorante cuando se condensa el colorante formilazoico - obtenido mediante copulación de 3-aminobenzaldehído diazocado con ácido 1-fenil-3-metilpirazol-(5)-on-2',5'-disulfónico - con 2-carboxifenilhidrazina, la hidrazona obtenida según el Ejemplo 1 se copula con el
15. compuesto diazoico del ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobencen-5-sulfónico en presencia de sulfato de cobre, luego se saponifica el grupo acetilamino y se hace reaccionar el colorante de aminoformazan con 2,4,6-trifluor-pirimidina.

20. Se obtiene asimismo este colorante cuando en el Ejemplo anterior se utiliza en lugar de 100 cc de solución de sulfato de cobre acuosa uno molar, la misma dosis de una solución acuosa uno molar de sulfato magnésico y a continuación se calienta a 78-80° durante 2 horas el complejo magnésico obtenido del colorante de aminoformazan azoico con
25. 100 cc de una solución acuosa uno molar de sulfato de cobre.



- Se obtienen colorantes con propiedades similares, cuando se utiliza en lugar de los componentes utilizados en el Ejemplo, dosis equivalentes de los componentes relacionados en la siguiente Tabla V y se procede usualmente
5. en la forma descrita en el Ejemplo 6. La columna VII de la misma Tabla da los tonos de color de las tinciones obtenidas con los colorantes azoicos de formazan correspondientes sobre fibras de celulosa.



TABLA V

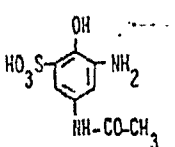
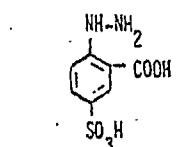
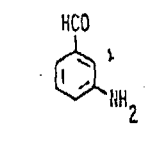
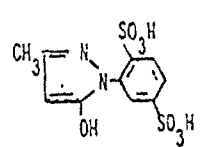
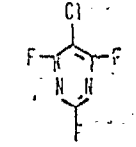
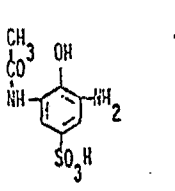
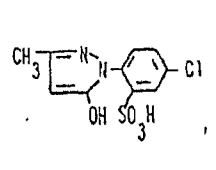
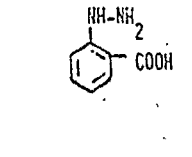
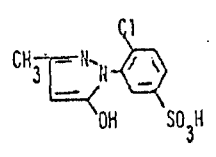
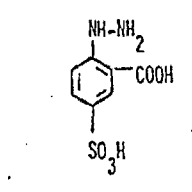
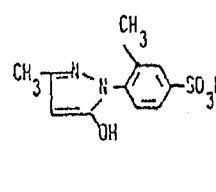
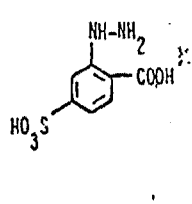
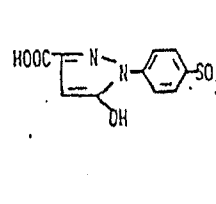
I	II	III		IV	V	VI	VII
Nº	Componente diazoico	Componente hidrazinico	Componente aldehídico	Componente de copulación	Metal formador de complejo	Compuesto pirimidínico	Tono de color sobre a celulos
1					Cu		verde olivaceo
2		id.	id.	id.	Cu	id.	verde olivaceo
3	id.	id.	id.		Cu	id.	verde olivaceo
4	id.		id.		Cu	id.	verde olivaceo
5	id.		id.		Cu	id.	verde olivaceo
6	id.		id.		Cu	id.	verde olivaceo



Tabla V (continuación)

I	II	III	IV	V	VI	VII	
7					Cu		verde olivá- ceo
8	id.		id.	id.	Cu	id.	verde olivá- ceo
9					Cu	id.	verde olivá- ceo
10		id.			Co	id.	verde olivá- ceo
11	id.				Cu	id.	verde olivá- ceo
12			id.		Cr	id.	verde olivá- ceo
13	id.				Cu	id.	verde olivá- ceo



Tabla V (Continuación)

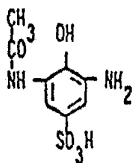
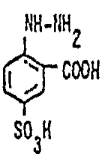
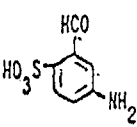
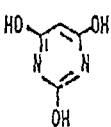
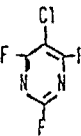
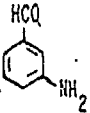

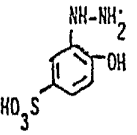
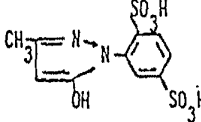
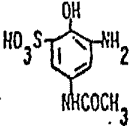
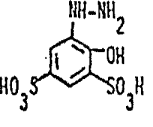
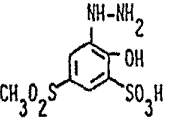
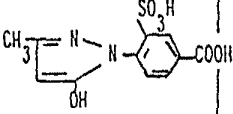
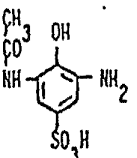
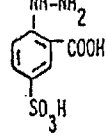
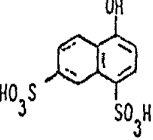
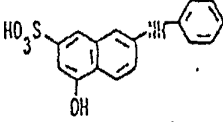
I	II	III		IV	V	VI	VII
5.					Cu		verde oliváceo
15	id.	id.			Cu	id.	verde oliváceo
10.	id.		id.		Cu	id.	verde oliváceo
15.			id.	id.	Cu	id.	verde oliváceo
18	id.		id.		Cu	id.	verde oliváceo
20.			id.		Cu	id.	burdeos
20	id.	id.	id.		Cu	id.	violeta parduzco

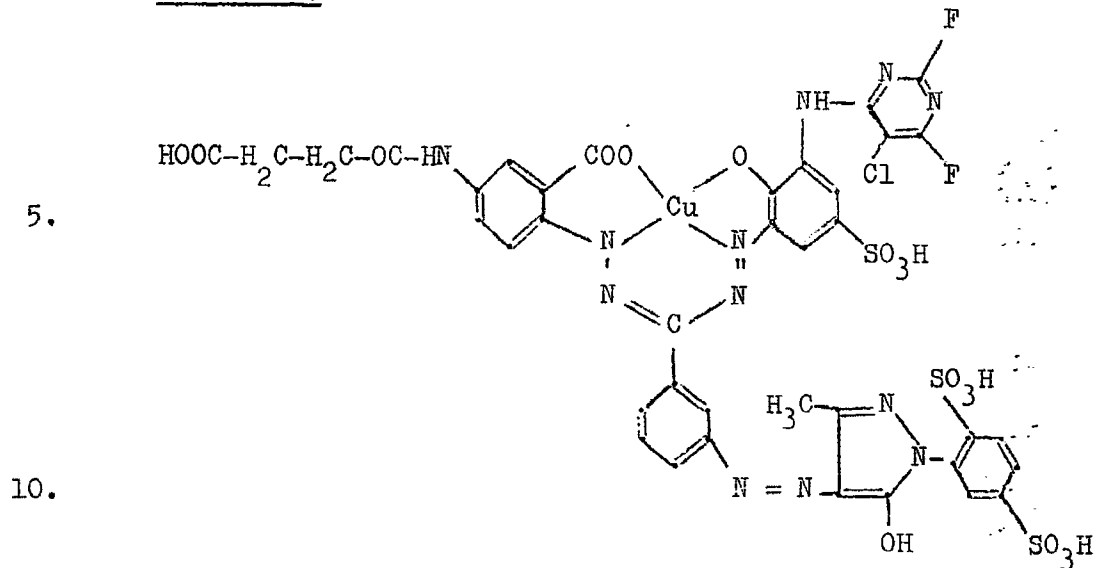


Tabla V (Continuación)

I	II	III	IV	V	VI	VII
5. 30					Cu	 verde oliváceo
31	id.	id.			Cu	id. verde oliváceo
10. 32	id.				Cu	id. verde
15. 33	id.				Cu	id. verde
34	id.		id.		Cu	id. verde
20. 35			id.		Cu	id. verde
25. 36		id.		id.	Cu	id. verde oliváceo



EJEMPLO 7



15.

20.

25.

71,6 gramos de la arilhidrazona obtenida mediante condensación de 2-carboxi-4-succinilamino-fenilhidrazina con ácido 4-(3"-formilfenilazo)-3-metilpirazol-5-on-1-fenil-2',5'-disulfónico se suspenden en 400 cc de agua y se tratan con 30 gramos de bicarbonato sódico. En esta mezcla se deja afluir en el término de 1 hora la solución de sal de diazonio obtenida mediante diazoación de 24,6 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-acetilaminobencen-5-sulfónico y saponificación del grupo acetilamino análogamente al método descrito en "Friedländer", volumen 8, página 599, junto con 100 cc de una solución acuosa uno molar de sulfato de cobre. Tan pronto finaliza la copulación, precipita el colorante complejo de cobre obtenido con cloruro sódico, se filtra y se lava



- con solución de cloruro sódico. El género del filtro se disuelve luego en 500 cc de agua. Tras adición de 16,9 gramos de 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina se agita durante 2 horas a 20-25°, con lo cual se mantiene el valor de pH
5. de la mezcla reaccional a 6,0-6,5 mediante adición de solución de carbonato sódico al 20%. Tan pronto 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 de cloruro sódico
10. y se seca en vacío a 80°. El colorante es un polvo negro, que se disuelve en agua con color verde oscuro. Tiñe fibras de celulosa en presencia de un agente ligador de ácido, en tonos verde oliváceos oscuros, que son de muy buena solidez a la luz y al lavado tras 10 minutos de enjabonado.
15. Se obtienen colorantes con propiedades similares, cuando en lugar de los componentes utilizados en el Ejemplo, se utilizan dosis equivalentes de los componentes relacionados en las columnas II a VI de la Tabla VI siguiente
20. y se procede usualmente análogamente a la forma descrita en el Ejemplo 7. La columna VII de la Tabla da el tono de color de las tinciones obtenidas con los colorantes azoicos de formazan correspondientes sobre fibras de celulosa.



TABLA VI

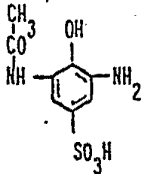
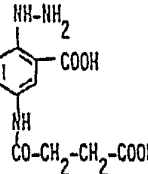
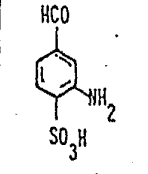
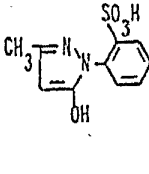
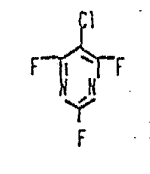
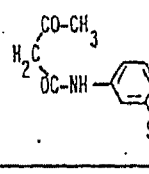
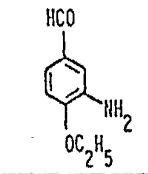
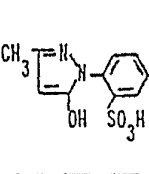
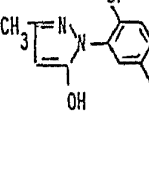
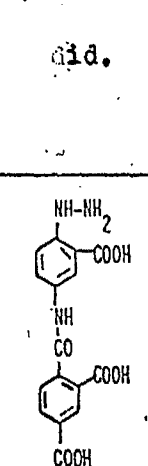
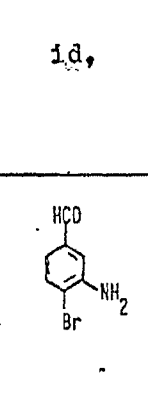
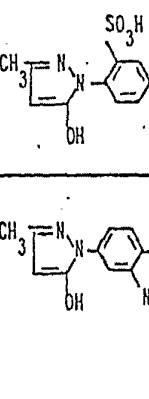
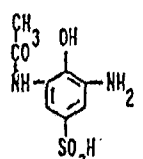
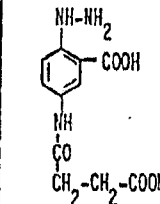
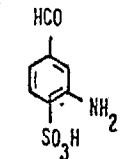
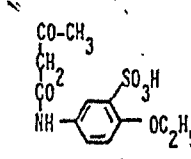
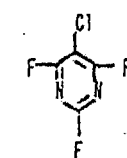
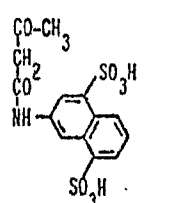
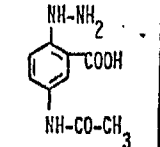
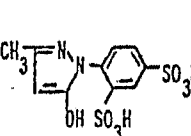
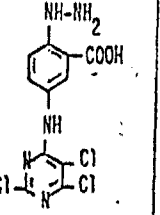
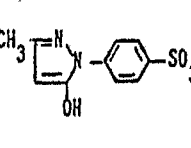
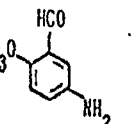
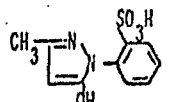
I	II	III		IV	V	VI	VII
No	Componente diazoico	Componente hidrazónico	Componente aldehídico	Componente de copulación	Metal formador de complejo	Compuesto pirimidínico	Tono de color sobre celulosa
5.					Cu		verde oliváceo
10.	id.	id.	id.		Cu	id.	verde oliváceo
15.	id.	id.			Cu	id.	verde oliváceo
20.	id.	id.	id.		Cu	id.	verde oliváceo
25.	id.				Cu	id.	verde oliváceo

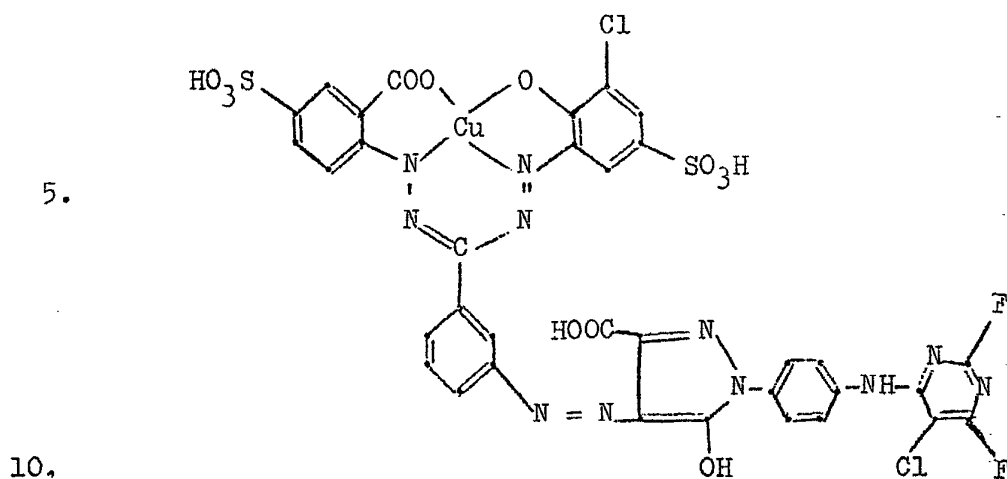


TABLA VI (continuación)

I	II	III		IV	V	VI	VII
5. 7					Cu		verde
10. 8	id.	id.	id.		Cu	id.	verde
9	id.		id.		Cu	id.	verde
15. 10	id.		id.		Cu	id.	verde
20. 11	id.	id.			Cu	id.	verde



EJEMPLO 8



33,5 gramos de la hidrazona obtenida mediante condensación de 2-carboxi-4-sulfofenil-hidrazina y 3-amino benzaldehído, se disuelven hasta neutralidad en 500 cc de agua y la solución se trata con 40 gramos de acetato sódico. En esta solución se deja afluir lentamente simultáneamente 100 cc de una solución de sulfato de cobre acuosa uno molar y la solución diazoica obtenida mediante diazoación de 22,4 gramos de ácido 1-amino-2-hidroxi-3-clorobencen-5-sulfónico. Tan pronto finaliza la copulación se trata la mezcla reaccional con 6,9 gramos de nitrito sódico y se adiciona a gotas en el término de 1 hora a una solución, que consta de 25 cc de ácido clorhídrico y 200 gramos de hielo. Tras una hora de agitación a 0-5° finaliza la diazoación; el valor de pH de la suspensión dia-

15.

20.

25.



- zoica se regula al 4,5 mediante adición a gotas de solución de carbonato sódico al 20% y se adiciona a gotas a 20-25° a una solución, que consta de 24,9 gramos de ácido 1-(4'-nitrofenil)-pirazol-(5)-on-3-carboxílico y 20 gramos de
5. carbonato sódico en 200 cc de agua. Tras finalizar la copu-
lación se regula la temperatura de la mezcla reaccional a 40-45° y el valor de pH de la solución a 9,0-9,5 con solución acuoso concentrada de hidróxido sódico, se trata con 19,5 gramos de sulfuro sódico exento de agua y se agita
10. a 40-45° durante 2 horas, es decir hasta finalizar la re-
ducción. Luego se adiciona a gotas con miras a la regresión 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°. El colorante azoico de
15. aminoformazan originado precipita mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con solución de cloruro sódico y el género del nuche se disuelve hasta neutralidad en 500 cc de agua de 20-25°, se trata con 16,9 gramos de 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina y se agita durante 2 horas a
20. 20-25°, manteniendo el valor de pH de la mezcla reaccional a 6,0-6,5 mediante adición de carbonato sódico acuoso. El colorante reactivo obtenido de la fórmula precedente precipita mediante cloruro sódico, se filtra y se seca en vacío a 80°. El colorante es un polvo oscuro, que se disuelve
25. en agua con color verde oscuro. Tíñe fibras de celulosa



en presencia de un agente ligador de ácido, en tonos de color aceituna, oscuros, que son de muy buena solidez a la luz y a la humedad tras el enjabonado.

- Se obtiene el mismo colorante, cuando en el
5. ejemplo anterior se utiliza en lugar del ácido 1-(4'-nitrofenil)-pirazol-(5)-on-3-carboxílico, la dosis equivalente de ácido 1-(4'-aminofenil)-pirazol-(5)-on-3-carboxílico y se condensa el colorante azoico de aminoformazan así obtenido directamente con 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina.
10. Se obtiene colorantes con propiedades similares, cuando en lugar de los componentes utilizados en el Ejemplo 8, se utilizan dosis equivalentes de los componentes relacionados en las columnas II a VI de la siguiente Tabla VII y se procede usualmente como se indica en este Ejemplo. En
15. la columna VII se dan los tonos de color de las tinciones obtenidas con los colorantes azoicos de formazan correspondientes sobre celulosa.



TABLA VII

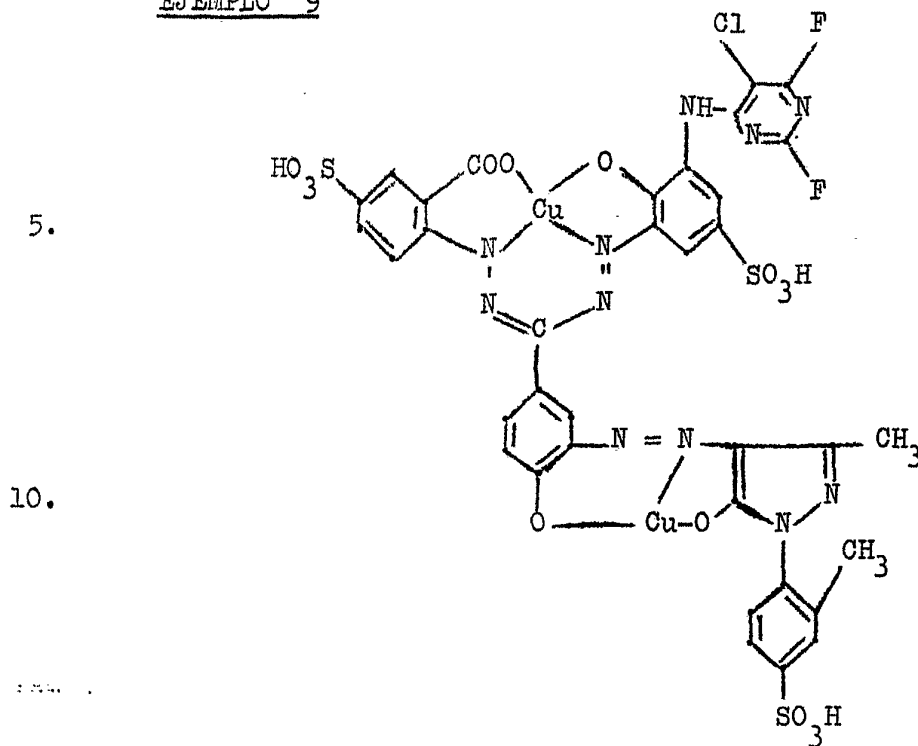
I	II	III		IV	V	VI	VII	
Nº	Componente diazoico	Componente hidrazónico	Componente aldehídico	Componente de copulación	Metal formador de complejo	Compuesto pirimídico	Tono de color sobre celulosa	
5.	1					Cu		verde oliváceo
	2	id.	id.		id.	Cu	id.	verde oliváceo
10.	3					Cu	id.	verde oliváceo
15.	4					Cu	id.	verde oliváceo
	5	id.	id.			Ni	id.	pardo
20.	6	id.	id.	id.		Cu	id.	verde oliváceo

Tabla VII (continuación)

I	II	III	IV	V	VI	VII	
7					Cu		verde oliváceo
8			id.		Cu	id.	verde oliváceo
9					Cu	id.	verde oliváceo
10		id.			Ni	id.	pardo
11		id.		id.	Cu	id.	verde oliváceo
12.		id.			Cu	id.	verde oliváceo



EJEMPLO 9



20.

25.

Se disuelven 101,9 gramos del colorante verde oliva obtenido según el Ejemplo 5 de la Tabla V en 1500 cc de agua y se añade a 20-25°, 100 cc de una solución al 25% de sulfato de cobre y 80 cc de una solución de peróxido de hidrógeno al 30%, manteniendo el valor de pH a 5-6 mediante adición de solución de carbonato sódico. Tan pronto como no es perceptible el colorante de partida, precipita el colorante reactivo obtenido de la fórmula precedente mediante adición de cloruro sódico, se filtra, se lava con una solución de cloruro sódico y se seca en vacío a 80°. El colorante es un polvo negro, que se disuelve en



agua con color azul oscuro y tiñe fibras de celulosa en solución acuosa en presencia de carbonato sódico como agente ligador de ácido, en tonos pardo oscuros.

- También se obtiene el colorante de la fórmula
5. precedente, cuando se parte de un compuesto según el Ejemplo 5 de la Tabla V, que en lugar del radical pirimidílico lleva un grupo acetílico, se realiza la cuprificación oxidativa como se ha descrito anteriormente, a continuación se saponifica alcalinamente el grupo acetílico y se con-
10. densa el grupo amino libre con 2,4,6-trifluor-5-cloropirimidina.

- En lugar de peróxido de hidrógeno puede también utilizarse dosis equivalentes de las sales de peroxiácidos, como por ejemplo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaBO_3 o Na_2O_2 .
- 15.

- Se obtienen otros colorantes con propiedades similares, cuando los colorantes de los Ejemplos 5 y 8 así como de los Ejemplos 1 a 29 de la Tabla V y 1 a 10 de la Tabla VII se cuprifican oxidativamente según el
20. procedimiento arriba descrito.

EJEMPLO 10

- Se fulardea algodón con una solución que consta de 20 gramos del colorante según el Ejemplo 5, 20 gramos de carbonato sódico, 200 gramos de urea y 1.000 cc de agua,
- 25.



se seca y a continuación se expone durante 5 minutos a un calor seco de 140°, y así se obtiene una tinción verde oscura y profunda, que es de muy buena solidez a la luz y a la humedad tras el enjabonado.

5.

EJEMPLO 11

Se fulardea algodón con una solución, que por 1000 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 enjabona hirviendo durante 10 minutos, y así se obtiene una tinción verde oscura, pura y profunda que tras el enjabonado es de muy buena solidez a la luz y a la humedad.

10.

15.

EJEMPLO 12

2 gramos del colorante obtenido según el Ejemplo 8, 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 etilénico y 1 mol de alcohol octadecílico u octadecilamina, 6 gramos de ácido acético y a continuación con 0,5 gramos de un compuesto amónico poliquaternario, por ejemplo el producto de condensación de 11,5 gramos de N,N',N"-pentametildietilentriamina y 14,3 gramos de éter beta,beta'-diclorodimetílico. En el baño

20.

25.



- de color así obtenido se introducen 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 de color oliva oscuro, homogénea de buenas propiedades de solidez.
- 5.

EJEMPLO 13

- Con una pasta de estampar, que consta de:
- 10.
- 30 gramos del colorante según el Ejemplo 1,
 - 200 gramos de urea,
 - 400 gramos de agua,
 - 340 gramos de una solución acuosa al 5% de alginato
- 15.
- 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 aproximadamente 105°, el género se lava primero en frío y luego en caliente, se enjuaga durante 15 minutos con una solución de jabón (5 gramos/litro de jabón) a temperatura de ebullición, se lava una vez más en caliente y en frío y se seca.
- 20.

- 25.
- Se obtiene un tejido de algodón estampado de verde oscuro, puro, que muestra una solidez muy buena a la



luz y a la humedad.

Si se utiliza en lugar del tejido de algodón, un tejido de lana celulósica y el género estampado no se vaporiza durante 30 segundos sino que se fija durante 1 minuto a 110-150, se trabaja usualmente análogamente a lo indicado en el Ejemplo 13, se obtiene un tejido de lana celulósica estampado, de color verde oscuro, que muestra las mismas propiedades de solidez valiosas.

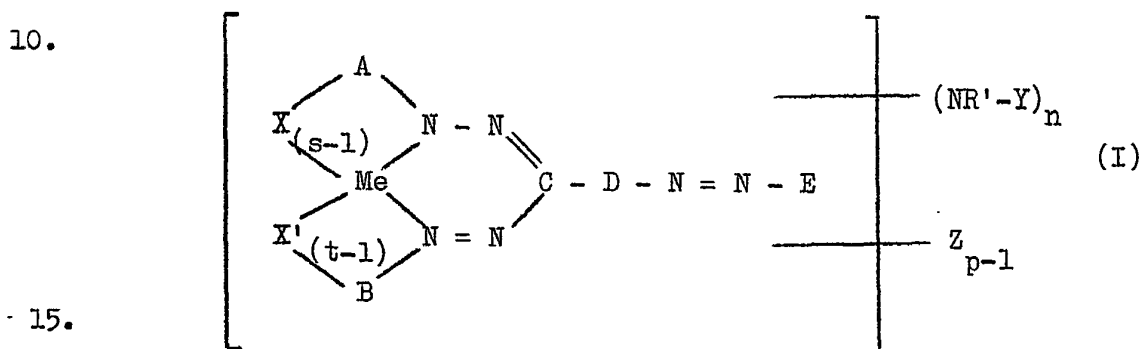
- - - - -



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 1328/68 del 29.1.68.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 339.611, por "Procedimiento para la producción de colorantes azoicos formazánicos", fibrorreactivos, conteniendo metal pesado, caracterizadas porque se preparan colorantes de formazan de la fórmula general I,



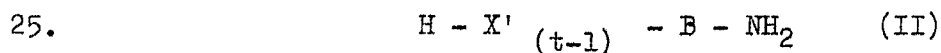
en la que

20. A y B significan, cada una, el radical de un componente diazoico, que contiene X o bien X' en posición orto al enlace de nitrógeno,



- X y X' significan, cada una, el radical de un sustituyente ligador de metal,
- D y E significan, cada una, alternativamente, el radical de un componente diazoico o de un componente de copulación,
5. Me significa un metal pesado del número atómico 24 a 30,
- Y significa un radical pirimidílico, que contiene por lo menos un átomo de fluor móvil, y puede todavía estar sustituido ulteriormente,
10. R' significa hidrógeno o un grupo alquilo inferior,
- Z significa un grupo acuosoluble, formador de sal, de disociación ácida en agua,
15. N significa un número entero positivo de valor 2 a lo sumo,
- p significa un número entero positivo de valor 6 a lo sumo,
- s y t significan 1 o 2, con la condición, de que la suma de s y t es 3 por lo menos, en donde el sustituyente $-(NR'-Y)_n$ está enlazado en A, B o E
- 20.

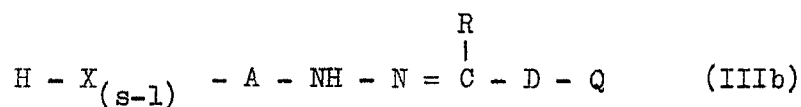
al copular el compuesto diazoico de una amina de la fórmula general II





la fórmula II y IIIa símbolos usuales
las indicadas bajo la fórmula Ib,
en donde se hace reaccionar o los componentes II y IIIa
simultáneamente con la copulación o el colorante de forma-
zán de la fórmula IV subsiguientemente a la copulación con
5. un agente introductor de metal pesado Me para formar un
colorante de formazán de la fórmula I, fibrorreactivo, con-
teniendo metal pesado.

2. Mejoras, según la reivindicación 1, que en
10. una alternativa de realización se caracterizan porque se
copula el compuesto diazoico de una amina de la fórmula II
con un componente de copulación de la fórmula general IIIb,



15. en la que

R tiene la significación indicada bajo la fór-
mula IIIa

Q significa un grupo amino diazoable o un susti-
tuyente transformable en un grupo amino diazoa-
ble,

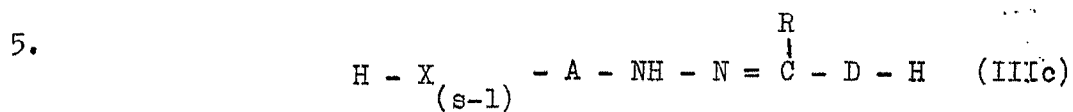
20.

H-X significa un grupo metalizable o un substituyente
transformable en un grupo metalizado y

A, D y s tienen la significación indicada bajo la fórmula
I, para formar un colorante de formazan ,



que en una alternativa de realización se caracteriza porque 2 equivalentes del compuesto diazoico de una amina de la fórmula II se copula con un componente de copulación de la fórmula IIIc



en la que

10. R tiene la significación indicada bajo la fórmula IIIa,

D significa el radical de un componente de copulación,

H-X significa un grupo metalizable o un sustituyente transformable en un grupo metalizable, y

15. A y s tienen la significación indicada bajo la fórmula I,

en donde los componentes se eligen de forma que A y B en la fórmula I contengan en conjunto, a lo sumo 2 sustituyentes -NR'-Y y A, B y D contengan en conjunto 5 Z

20. a lo sumo como sustituyentes,

para formar un colorante de la fórmula IV, en la que E es idéntica a $\text{H-X}'_{(t-1)}-\text{B}$ y los símbolos usuales tienen las significaciones precitadas, en donde se hace reaccionar o los componentes II y IIIc simultáneamente con

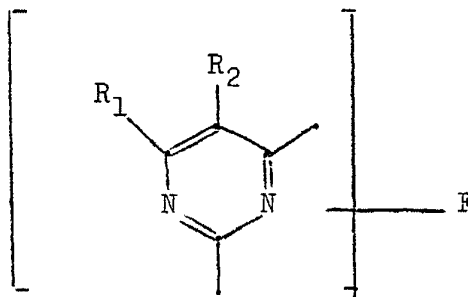
25. la copulación o el colorante de formazan de la fórmula IV



subsiguientemente a la copulación con un agente introductor de metal pesado Me para formar un colorante de formazán de la fórmula general I, en la que E es idéntica a $X' (t-1)^{-B}$.

4. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 3, que en una alternativa de realización se caracterizan porque se hace reaccionar un colorante de formazán de la fórmula general I, conteniendo metal pesado, en la cual Y significa aquí hidrógeno, con un compuesto pirimidínico, que muestra por lo menos dos átomos de fluor móviles, y todavía puede estar sustituido ulteriormente, para formar un colorante de formazán fibrorreactivo, conteniendo metal pesado, de la fórmula general I.
5. Mejoras, según la reivindicación 4, caracterizadas por la utilización de un compuesto pirimidínico, cuyo radical pirimidílico Y corresponde a la fórmula

15.



20.

en donde

R_1 significa hidrógeno o halógeno, un radical alquílico inferior, eventualmente sustituido 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
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.
6. Mejoras, según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizadas por la utilización de 2,4,6-trifluorpirimidina o 2,4,6-trifluor-5-cloro-pirimidina.
10. 7. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por la utilización de un compuesto diazoico de una amina de la fórmula II y un componente de copulación de la fórmula IIIa o bien IIIb. o bien IIIc, en donde s y t significan, cada una, el número 2 y n es 1, y los radicales A, B, D y E contienen en total de 2 a 5 grupos de ácido sulfónico.
15. 8. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 3, y 7, caracterizadas por la utilización del compuesto diazoico de una amina de la formula II, en la que B significa un radical fenilénico eventualmente sustituido ulteriormente mediante halógeno, alquilo inferior, alquilsulfonilo inferior, o el grupo nitro y H-X' significa el grupo hidroxílico.
- 20.



9. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por la utilización de componentes de copulación de las fórmulas IIIa, IIIb o bien IIIc, en donde

5. A significa un radical fenilénico eventualmente sustituido ulteriormente mediante halógeno, alquilo inferior, alquilsulfonilo inferior o el grupo nitro, o un radical naftilénico eventualmente sustituido ulteriormente mediante el grupo nitro,
10. D significa un radical fenilénico eventualmente sustituido ulteriormente mediante grupos sulfónicos, halógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior o el grupo hidroxilo o un radical fenilénico eventualmente sustituido ulteriormente mediante el grupo hidroxilo,
15. E significa un radical fenílico eventualmente sustituido ulteriormente mediante halógeno, alquilo inferior, alcoxi inferior, el grupo hidroxilo, el grupo nitro o el grupo acilamino, o un radical naftílico eventualmente sustituido ulteriormente mediante el grupo hidroxilo o arilamino, o un radical diarílico o un radical de la serie de la fenilamida acetoacética o un radical pirazolón-4 eventualmente sustituido ulteriormente y
20. H-X significa el grupo -COOH.
- 25.



10. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por la utilización de agentes que ceden cobre en calidad de agente introductor de metal pesado Me.

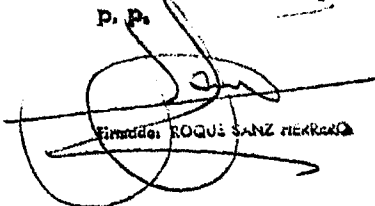
5. 11. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 339.611, por "Procedimiento para la producción de colorantes azoicos formazanicos".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 92 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 28 de Enero de 1959

p.a.

P. P. JAIME ISERN


Firmado: ROQUE SANZ NIERRA