

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

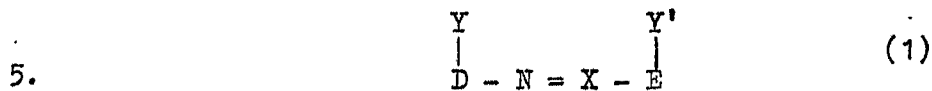
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES AZOICOS METALIZADOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

439414

Este invento se refiere a complejos cúpricos, níquelicos, crómicos y cobálticos de colorantes azoicos y azometínicos de la fórmula



en la que

- D es un radical de la serie bencénica o naftalínica,
- X es un átomo de nitrógeno o el grupo CH,
- 10. Y es el grupo OH, el grupo OCH<sub>3</sub> o el grupo COOH,

Y' es el grupo OH, el grupo OCH<sub>3</sub> o un grupo amínico, pero

Y e Y' no deben ser ambos el grupo metoxílico,

E, en el caso de que X sea un átomo de nitrógeno,

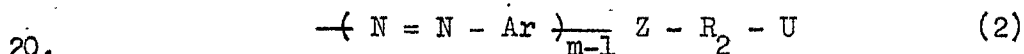
5. significa el radical de un componente de copulación de la serie fenólica, naftólica o naftilamínica o de la serie 5-hidroxipirazólica, 5-aminopirazólica, acetoacetanilídica, 2,4-dioxiquinolínica o 6-hidroxi-piridónica-2

10. o el radical de una 2,4-diamino-5-ciano- o 5-carbonamido-piridina que lleva en posición 6 un grupo, eventualmente substituído, de amino, alcoxilo, alquiltercapto o arilmercapto; y en el caso de que X sea el grupo

15. metínico, significa el radical de un o-hidroxibenzaldehído u o-hidroxinaftoaldehído;

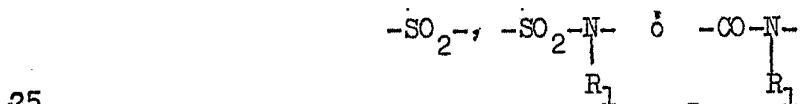
y uno de los radicales

D ó E contiene un grupo de la fórmula



en la que

Z es un miembro puente de la fórmula



(donde R<sub>1</sub> significa hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo),

R<sub>2</sub> significa un radical alquilénico de peso molecular bajo o un radical arilénico,

Ar es un radical arilénico,  
m es 1 ó 2 y  
U es un grupo sulfo o carboxílico,  
además de que

5. D y E aparte de este grupo, pueden contener los substituyentes no ionógenos y no impartidores de solubilidad que son habituales, así como, juntos, a lo sumo otro grupo sulfo más.

10. Los grupos sulfo y carboxílicos pueden hallarse también, naturalmente, en forma ionizada; por ejemplo, como sulfonatos o carboxilatos alcalinos o amónicos. Pero para simplificar los colorantes se designan aquí siempre en forma de los ácidos libres solamente.

15. Estos complejos se preparan haciendo reaccionar un compuesto azoico o azometínico de la fórmula (1) en la relación 1:1 con agentes donadores de cobre, níquel o cromo o bien en la relación 1:2 con agentes donadores de cromo o cobalto.

20. Y es sobre todo el grupo hidroxílico o carboxílico e Y' significa de preferencia igualmente hidroxilo. Cuando Y' es un grupo amínico, se trata sobre todo del grupo NH<sub>2</sub> o de un grupo NH-alquílico de peso molecular bajo.

La expresión "de peso molecular bajo" designa aquí radicales con 1 a 4 átomos de C.

25. La expresión "arileno" designa radicales naftilénicos, eventualmente substituidos, y en particular radicales fenilénico. Como substituyentes de ello entran en cuenta, por ejemplo, átomos de halógeno (en particular, cloro)

y grupos alquílicos y alcoxílicos de peso molecular bajo (como metilo o metoxilo).  $R_2$  es el significado de un radical arilénico, es de preferencia fenileno.

Este invento atañe principalmente a los complejos de cobre y de níquel de colorantes azoicos de la fórmula



10. en la que

$p$  es 1 ó 2 y

D y E tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

además de que el radical de la fórmula (2)

15. está ligado al componente diazoico D.

Los compuestos azoicos y azometínicos de las fórmulas (1) y (8) se obtienen de manera conocida por copulación o respectivamente condensación de una amina con un aldehído.

20. El radical D se deriva de un aminofenol o aminonaftol, de los respectivos compuestos metoxílicos o de un ácido antranílico y puede llevar, además del grupo de la fórmula (2), todavía uno o dos de los sustituyentes siguientes: cloro, bromo, nitro, trifluorometilo, alquilo de peso molecular bajo y alcóxilo de peso molecular bajo.

25. Aminas aromáticas apropiadas de las que se deriva D son las siguientes :

la 2-amino-1-hidroxibencen-4 o 5-N-(o-sulfofenil)-  
-sulfonamida,

- la 2-amino-1-carboxibencen-4 o 5-N-(p-sulfofenil)-  
-sulfonamida,
- la 2-amino-1-hidroxibencen-5-N-metil-N-(p-sulfofenil)-  
-sulfonamida,
5. la 2-amino-1-metoxibencen-4-N-(m-sulfofenil)-sulfona-  
mida,
- la 4-nitro- o 4-cloro-2-amino-1-hidroxibencen-5-N-(beta-  
-sulfoetil)-sulfonamida,
- la 6-cloro-2-amino-1-hidroxibencen-4-N-(gamma-sulfo -  
propil)-sulfonamida,
10. la 6 o 5-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-4-N-(sulfome -  
til)-sulfonamida,
- la 1-amino-2-hidroxinaftalin-6-N-(p-sulfofenil)-sulfo-  
namida,
15. la 1-amino-2-metoxinaftalin-6-N-(p-sulfofenil)-sulfo-  
namida,
- la 2-amino-1-hidroxinaftalin-3-N-(beta-sulfoetil)-sul-  
fonamida,
- la 2-amino-1-hidroxinaftalin-4-N-(beta-sulfoetil)-sul-  
fonamida,
20. la 2-amino-1-hidroxinaftalin-6-N-(o-sulfofenil)-sulfo-  
namida,
- la 2-amino-1-carboxibencen-4 o 5-(o-carboxifenil)-sul-  
fona,
25. la 2-amino-1-hidroxibencen-4-N-(o-carboxifenil)-sulfo -  
namida y
- la 2-amino-1-hidroxibencen-5-(o-sulfofenil)-sulfona.

Cuando el componente de copulación contiene el grupo de la fórmula (2), entran también en cuenta como

componente diazoico las aminas siguientes, por ejemplo :

- ácido antranílico,
- ácido 3 ó 5-cloroantranílico,
- 2-amino-1-metoxibenceno,
- 5. 4-cloro- y 4,6-dicloro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- 4 ó 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- 4-metoxi-2-amino-1-hidroxibenceno y
- 4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno.

- El radical E puede derivarse de los grupos siguientes de componentes de copulación :
- 10. - 1 ó 2 naftoles, que eventualmente están substituídos con cloro, bromo o grupos de acilamino, de alquilo de peso molecular bajo, de alcoxilo de peso molecular bajo o sulfo;
  - 15. - fenoles, que están substituídos con grupos dialquil - amínicos de peso molecular bajo, con grupos acilamínicos o con grupos alquílicos provistos de 1 a 5 átomos de O y que copulan en posición orto;
  - 2,6-dihidroxi-3-ciano- o 3-carbonamido-4-alquil-piridinas y 6-hidroxi-2-piridonas, que están substituídas en posición 1 por alquilo de peso molecular bajo, eventualmente substituído (por ejemplo, metilo, isopropilo, beta-hidroxietilo, beta-aminoetilo o p-isopropoxipropilo), o por  $-NH_2$  o por un grupo amínico substituído (por ejemplo, dimetilamino o dietilamino) y que llevan en posición 3 un grupo ciano o carbonamido y en posición 4 un grupo alquílico de peso molecular bajo (en particular, metilo); y -5-pirazolonas o 5-aminopirazoles que tienen en posición 1 un radical fenílico o naftí-
  - 20.
  - 25.

eventualmente substituído con cloro, nitro, grupos de peso molecular bajo alquílicos o alcoxílicos o grupos de ácido sulfónico;

5. - anilidas de ácido acetoacético, que eventualmente están substituídas en el núcleo anilídico con grupos de peso molecular bajo alquílicos y alcoxílicos, grupos de ácido sulfónico y halógeno (sobre todo, cloro);
10. - 2,4-diamino-5-carbonamido- o 5-ciano-piridinas, que llevan en posición 6 un grupo amínico, eventualmente substituído (por ejemplo, un grupo de fenilamino, sulfofenilamino, pirrolidino, piperidino o morfolino o un grupo de peso molecular bajo alquil- o dialquil-amínico).
15. La expresión "acilamino" designa aquí grupos amínicos que están substituídos con radicales acílicos de ácidos sulfónicos, y en particular carboxílicos, alifáticos o aromáticos o de ésteres monoalquílicos o monoarílicos de ácido carbónico. La expresión "acilo" comprende pues los
20. grupos de peso molecular bajo alcanofílicos, alcoxicarbonílicos y alquilsulfonílicos, como el grupo de acetilo, cloroacetilo, propionilo, butirilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metilsulfonilo o etilsulfonilo, lo mismo que los grupos aroílicos, ariloxicarbonílicos y arilsulfonílicos,
25. como, por ejemplo, el grupo de benzoílo, clorobenzoílo, metilbenzoílo, fenoxicarbonilo, fenilsulfonilo o p-metilfenilsulfonilo. Grupos acilamínicos predilectos son los grupos de peso molecular bajo alcanoilamínicos, alcoxicarbonilamínicos o (eventualmente substituídos) benzoilamínicos.

Ejemplos de componentes de copulación apropiados

son :

- el 2-nafteno,
- 1-acetilamino-7-nafteno,
- 5. el 1-propionilamino-7-nafteno,
- el 1-carbometoxiamino-7-nafteno,
- el 1-carboetoxiamino-7-nafteno,
- el 1-carbopropoxi-amino-7-nafteno,
- el 1-dimetilaminosulfonil-amino-7-nafteno,
- 10. el 1-nafteno,
- el 5-cloro-1-nafteno,
- el 5,8-dicloro-1-nafteno,
- la resorcina,
- el ácido 1-naften-3-, -4- ó -5-sulfónico,
- 15. el ácido 2-naften-3-, -4-, -5-, -6-, -7- u -8-sulfónico,
- la 2-naften-3-N-(o-sulfofenil)-carbonamida,
- la 2-naften-6-N-(p-sulfofenil)-sulfonamida,
- el 4-metilfenol,
- el 3-dialquilaminofenol (y en particular el 3-dimetil-
- 20. amino- y 3-dietilamino-fenol),
- el 4-tercibutílfenol,
- el 4-terciamilfenol,
- el 2 ó 3-acetilamino-4-metilfenol,
- el 2-metoxicarbonilamino-4-metilfenol,
- 25. el 2-etoxicarbonilamino-4-metilfenol,
- el 3,4-dimetilfenol y el 2,4-dimetilfenol,
- la 2,6-dihidroxi-3-ciano-4-metilpiridina,
- la 1-metil-3-ciano-4-etil-6-hidroxipiridona-(2),
- la 1-etil-3-ciano-4-metil-6-hidroxipiridona-(2),

- la 1-fenil-3-carbonamido-4-metil-6-hidroxi-piridona-(2),
- la 1,3-dimetilpirazolona,
- la pirazolinina,
- la 1-(2', 3' o 4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 5. la 1-(2'-metoxifenil)-3-metil-5-pirazolona,
- la 1-(2', 3' o 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- la 1-(2', 3' o 4'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- la 1-(2', 5' o 3',4'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- la 1-(2', 3' o 4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona,
- 10. la acetoacetanilida,
- la acetoacet-o-anisidina,
- la acetoacet-o-toluidida,
- la acetoacet-o-cloroanilida,
- el ácido acetoacetanilido-3 ó 4-sulfónico,
- 15. la acetoaceto-m-xilidida,
- la 2,4-dioxiquinolina,
- la 2,4-diamino-5-ciano-6-piperidino-piridina y
- la 2,4-diamino-5-ciano-6-fenilamino-piridina.

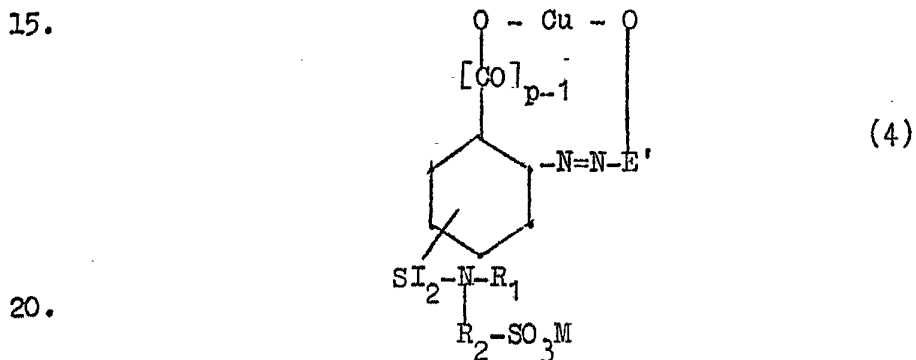
Para la preparación de los colorantes azometínicos de la fórmula (1) se condensan de manera conocida las aminas aromáticas citadas antes, de las que se deriva el radical D, con aldehídos o-hidroxibenzoicos u o-hidroxinaftoicos.

Aldehídos apropiados son, por ejemplo :

- 25. el 2-hidroxibenzaldehído,
- el 3- y 5-metil-2-hidroxibenzaldehído,
- el 3,5- y 3,6-dimetil-2-hidroxibenzaldehído,
- el 3-metil-5-tercibutil-2-hidroxibenzaldehído,
- el 5-cloro- o 5-bromo-2-hidroxibenzaldehído,

- el 3- y 4-cloro-2-hidroxibenzaldehído,  
 el 3,5-dicloro-2-hidroxibenzaldehído,  
 el 3-cloro-5-metil-2-hidroxibenzaldehído,  
 el 3-metil-5-cloro-2-hidroxibenzaldehído,  
 5. el 3- y 4- y 5-nitro-2-hidroxibenzaldehído,  
 el 3,5-dinitro- y 4-cloro-5-nitro-2-hidroxibenzaldehído,  
 el 4-metoxi-2-hidroxibenzaldehído,  
 el 1-hidroxi-2-naftaldehído y su derivado clorado en posición 4  
 10. y  
 el 2-hidroxi-1-naftaldehído.

Entre los complejos cúpricos de los colorantes azoicos de la fórmula (8) tienen importancia sobre todo los de la fórmula



en la que

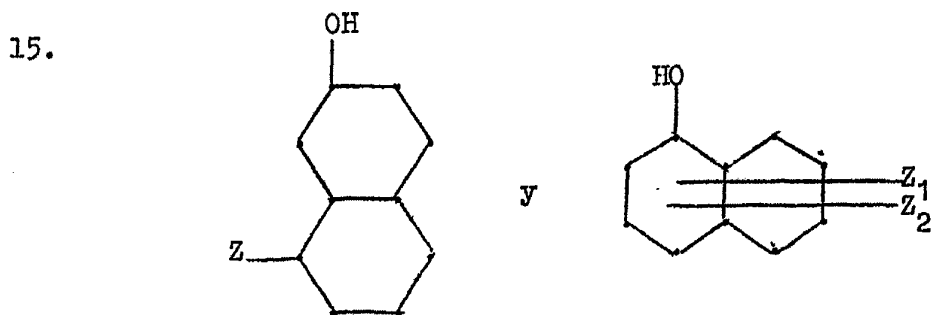
- p, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y M tienen el mismo significado que se les ha asignado antes y  
 25. E<sup>+</sup> es el radical de un nafteno, eventualmente sustituido con cloro, bromo, acilamino, sulfo, alquilo de peso molecular bajo o alcoxilo de peso molecular bajo; el radical de un fenol sustituido con

5. grupos dialquilamínicos o alquilamínicos de peso molecular bajo o con alquilo de  $C_1-C_5$ ; o el radical de una 1-aril-3-metil-5-pirazolona, de una 3-ciano- o 3-carbonamido-4-metil-6-hidroxi-piridona-2, de una 2,4-diamino-5-ciano- o 5-carbonamido-piridina o de una acetoacetanilida.

De preferencia es  $p = 1$  y  $R_1$  es hidrógeno o metilo.

10. En calidad de componentes de copulación de los que se deriva  $E'$  cabe destacar especialmente como importantes los compuestos siguientes :

- naftenos de las fórmulas



20.

donde

Z es un átomo de hidrógeno o un grupo acilamínico y

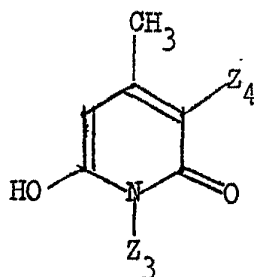
$Z_1$  y  $Z_2$ , independientemente uno de otro, significan

25. cada uno hidrógeno o cloro o bien

$Z_1$  es un átomo de hidrógeno y

$Z_2$  es un grupo sulfónico;

- piridonas de la fórmula



5.

en la que

Z<sub>3</sub>

es un radical alquílico con 1 a 4 átomos de C, eventualmente substituído por OH, NH<sub>2</sub> o un grupo alcoílico de peso molecular bajo y

10.

Z<sub>4</sub>

significa el grupo CN o el grupo CONH<sub>2</sub>.

15.

La preparación de los nuevos complejos metálicos se realiza por métodos ya conocidos, en medio acuoso u orgánico. En calidad de agentes donadores de metal se emplean sales de cobre, de níquel, de cromo y de cobalto, como, por ejemplo, sulfato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de níquel, cloruro de cromo (III), sulfato de cobalto y acetato de cobalto.

20.

Pueden emplearse también los hidróxidos recién precipitados.

25.

La reacción se efectúa en el campo de acidez débil hasta alcalinidad. Se actúa, por ejemplo, con sulfato de cobre en medio acuoso, en presencia de acetato sódico o de amoníaco, o bien con nitrato de cobre en presencia de sosa en un medio orgánico como la metilcellosolve.

Por lo general, la reacción se lleva a cabo con calentamiento; por ejemplo, un poco por debajo del punto de ebullición del disolvente que se emplee.

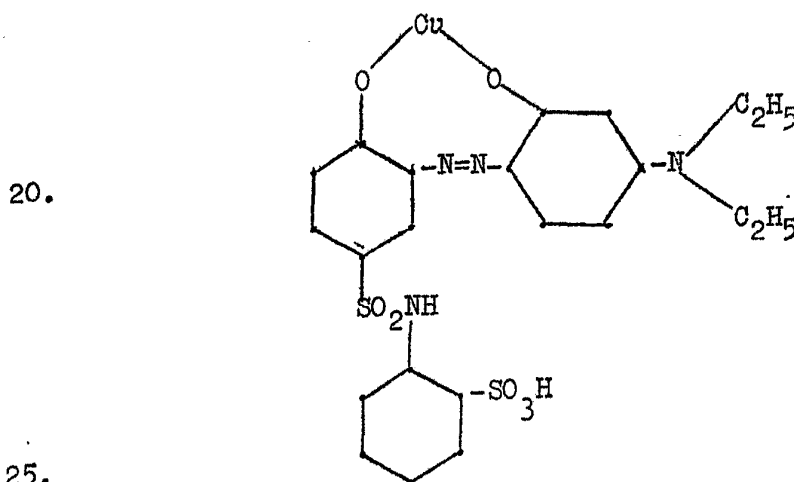
Los nuevos colorantes son aptos para teñir y estampar materiales de poliamida naturales o sintéticos, como lana o, en particular, nilón. Se actúa en baños tintóreos acuosos con índices de pH de 4 a 8.

5. Las tinturas que se obtienen con los nuevos colorantes se distinguen por la pureza, la intensidad y la vivacidad del colorido. Tienen en general buenas propiedades de solidez, como solidez al lavado, al frote, al agua, a los álcalis y a los ácidos, y son sobre todo extraordinariamente resistentes a la luz. Las tinturas resultan además muy uniformes, pues los nuevos colorantes cubren bien el barrado en el nilón.
- 10.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

15.

EJEMPLO 1



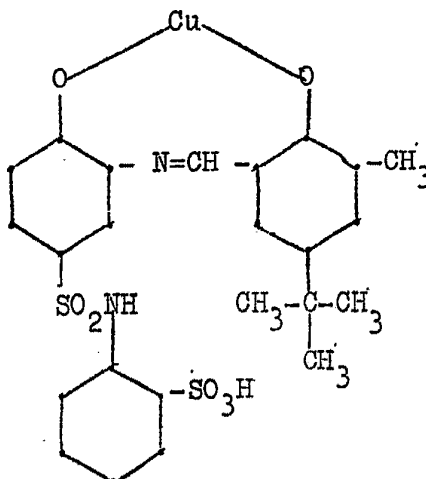
Se disuelven en 400 partes de agua, por adición de hidróxido sódico a pH = 7,0, 10,4 partes del colorante obtenido por copulación ácida de sulfanilamida diazoada de ácido 2-amino-1-oxibencen-4-(2'-sulfónico) con 3-dietilami-

no-1-oxibenceno y se lleva la solución a 70°. Luego se instala a 70-75° una solución de 6 partes de sulfato de cobre cristalizado en 30 partes de agua, mientras se mantiene el pH a 4-5 por adición de una solución 4 N de acetato sódico.

5. Terminada la reacción se separa por succión el colorante completamente precipitado y se le seca. Constituye un polvo rojo, que se disuelve en agua dando color rojo y que tiñe la poliamida y el cuero, en baño débilmente ácido, con tonos rojos de buenas propiedades de solidez.

10.

EJEMPLO 2



15.

20.

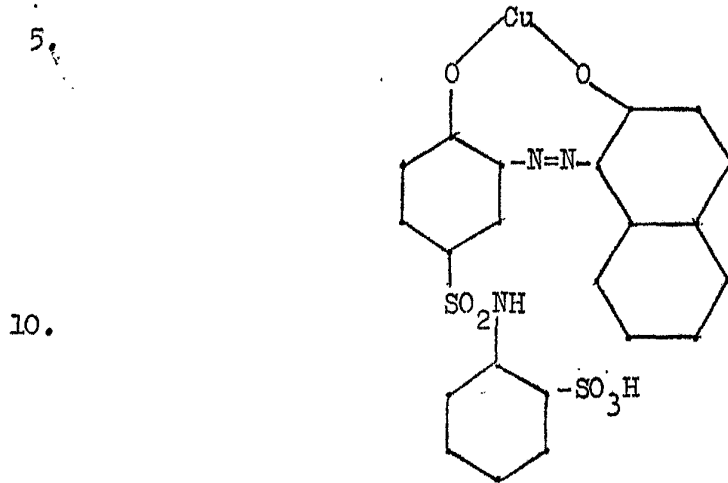
Se calientan a 70-75° en 400 partes de agua 6,88 partes de sulfanilida de ácido 2-amino-1-oxibencen-4-(2'-sulfónico) y 3,85 partes de aldehído 6-metil-tercibutilsalicílico más 6 partes de sulfato de cobre cristalizado y se ajusta a pH = 4,5 con acetato sódico. Después de 4 ho -

25.

ras de agitación a 70-75°, la reacción queda terminada. Se aísla por filtración el colorante completamente precipitado y luego se le seca. Constituye un polvo amarillo, que se disuelve en agua dando coloración amarilla y que tiñe la poliamida y el cuero, en baño débilmente ácido, con tonos

amarillos de buenas propiedades de resistencia a la luz y a la mojadura.

EJEMPLO 3



15. Se disuelven en 1000 partes de agua 49,9 partes del colorante obtenido por copulación con 2-nafteno de ácido 2-amino-1-oxibencen-4-sulfanilido-2'-sulfónico diazoado, se calienta la solución a 70° y se la ajusta a pH = 5,0 con ácido acético. Después de añadir una cantidad de sulfato de cobre que contiene 7 partes de cobre disuelta en

20. 100 partes de agua, se ajusta el pH a 4,5 por adición de acetato sódico y se agita la mezcla reaccional a 70-75° durante una hora. Terminada la reacción, se separa por filtración el colorante y se le seca. Constituye un polvo rojo obscuro, que se disuelve en agua, dan color rojo y que tinte

25. la poliamida en tonos rojoazulados de buenas propiedades de solidez.

De manera análoga se obtienen otros colorantes de propiedades de solidez igualmente buenas si se hacen reaccionar los colorantes reseñados en la columna I de la tabla

que sigue con los átomos de metal indicados en la columna II, en la relación expuesta en la columna III.

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	amarillo rojizo
10.	"	Ni	1:1	amarillo
15.		Cu	1:1	amarillo
20.	"	Ni	1:1	amarillo pálido
25.		Cu	1:1	pardo

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	violado rojizo
10.	"	Ni	1:1	violado
15.		Ni	1:1	burdeos amarillento
20.		Cu	1:1	violado
25.		Cu	1:1	anaranjado

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	rojo azulado
10.		Cu	1:1	violado
15.				
20.		Cu	1:1	violado azulino
25.		Cu	1:1	pardorrojizo

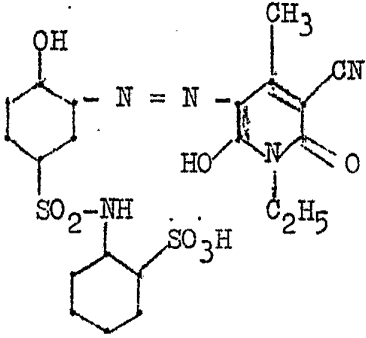
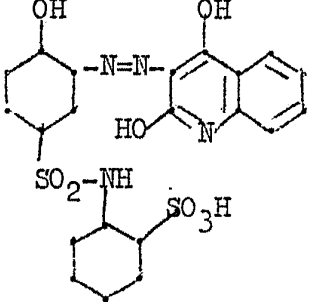
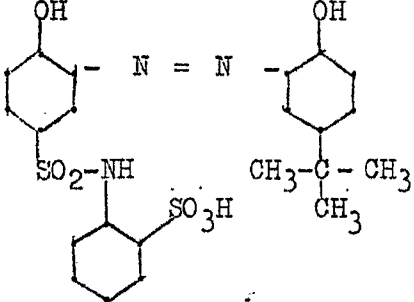
	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	pardorrojizo
10.		Cu	1:1	rojo azulado
15.		Cu	1:1	"
20.		Cu	1:1	"
25.				

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	rojo azulado
10.				
15.		Cu	1:1	violado rojizo
20.		Cu	1:1	grisazul
25.		Cu	1:1	violado

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5. 10.		Cu	1:1	violado
15. 20.		Cu	1:1	violado azulino
25.		Cu	1:1	violado

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	violado azulino
10.				
15.		Cu	1:1	amarillo
20.		Cu	1:1	azul
25.				

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	amarillo
10.				
15.		Cu	1:1	amarillo
20.				
25.		Cu	1:1	pardorrojizo

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Ni	1:1	anaranjado
10.		Cu	1:1	anaranjado rojizo
15.	"	Ni	1:1	anaranjado
20.		Cu	1:1	rojo azulado
25.	"	Ni	1:1	pardo

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	amarillo
10.				
15.		Cu	1:1	rojo amarillento
20.	"	Ni	1:1	rojo
	"	Co	2:1	burdeos
25.		Ni	1:1	rojo

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	pardo amarillento
10.	"	Ni	1:1	anaranjado rojizo
	"	Co	2:1	rojo
	"	Cr	2:1	burdeos
15.		Co	2:1	pardorrojizo
20.				
25.		Cu	1:1	anaranjado

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Ni	1:1	anaranjado
10.	"	Co	2:1	escarlata
	"	Cr	2:1	burdeos
15.		Cu	1:1	anaranjado
20.	"	Ni	1:1	"
	"	Cr	2:1	burdeos
	"	Co	2:1	rojo
25.		Cu	1:1	anaranjado

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Ni	1:1	amarillo anaranjado
10.	"	Cr	2:1	burdeos
	"	Co	2:1	rojo
15.		Cu	1:1	amarillo verdoso
20.	"	Ni	1:1	amarillo
25.		Ni	1:1	pardo anaranjado

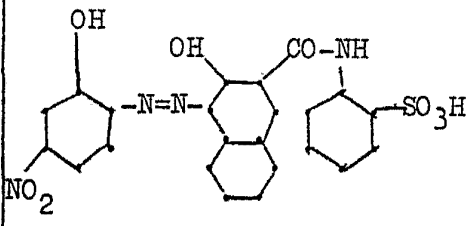
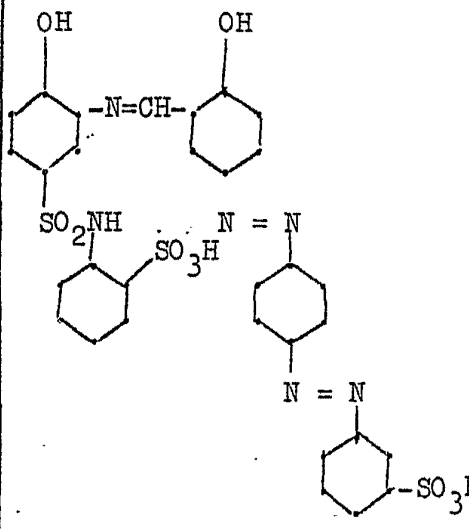
	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	violado
10.				
15.		Cu	1:1	amarillo
20.		Co	2:1	pardo
25.		Cu	1:1	pardo-rojizo

I	II	III	Matiz sobre poliamida
<p>5.</p>	Cu	1:1	violado
<p>10.</p> <p style="text-align: center;">"</p>	Ni	1:1	burdeos
<p>15.</p>	Ni	1:1	anaranjado rojizo
<p>20.</p>	Cu	1:1	amarillo
<p>25.</p>	Cu	1:1	azul rojizo

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	gris
10.		Cu	1:1	gris pardusco
15.		Cu	1:1	pardo amarillento
20.		Cu	1:1	pardo violado

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Cu	1:1	azul verdoso
10.				
15.		Cu	1:1	rojo
20.		Cu	1:1	anaranjado
25.		Cu	1:1	amarillo

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Ni	1:1	amarillo
10.				
15.		Ni	1:1	rojo
20.		Ni	1:1	pardorrojizo
25.				
	"	Co	2:1	gris verdoso

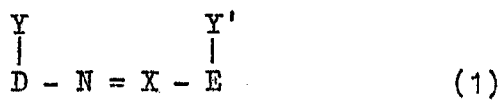
	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Ni	1:1	violado rojizo
10.  15.		Cu	1:1	pardiamarillo

	I	II	III	Matiz sobre poliamida
5.		Ni	1:1	violado rojizo
10.		Cu	1:1	pardiamarillo
15.				

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nº 9764/74 del 16 de julio de 1974 y nº 6750/75 del 27 de mayo de 1975.

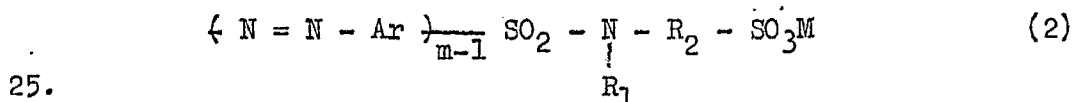
25. 1.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos metalizados, esencialmente constituidos por complejos de cobre, níquel, cromo o cobalto de colorantes azoicos o azometínicos de la fórmula



en la que

- D es un radical de la serie bencénica o naftalínica,
- X es un átomo de nitrógeno o el grupo CH,
5. Y es el grupo OH, el grupo OCH<sub>3</sub> o el grupo COOH,  
Y' es el grupo OH, el grupo OCH<sub>3</sub> o un grupo amínico, pero
- Y e Y' no deben ser ambos el grupo metoxílico,
- E significa, en el caso de que X sea un átomo de nitrógeno, el radical de un componente de copulación de la serie fenólica, nafténica o natilamínica o de la serie 5-hidroxipirazólica, 5-aminopirazólica, acetoacetanilídica, 2,4-dioxiquinolínica o 6-hidroxi-piridónica-2-
15. o el radical de una 2,4-diamino-5-ciano- o 5-carbonamido-piridina que lleva en posición 6 un grupo, eventualmente substituído, de amino, alcoxilo, alquilmercapto o arilmercapto; y en el caso de que X sea el grupo metínico,
20. E significa el radical de un o-hidroxibenzaldehído u o-hidroxinaftaldehído; y uno de los radicales

D o E contiene un grupo de la fórmula



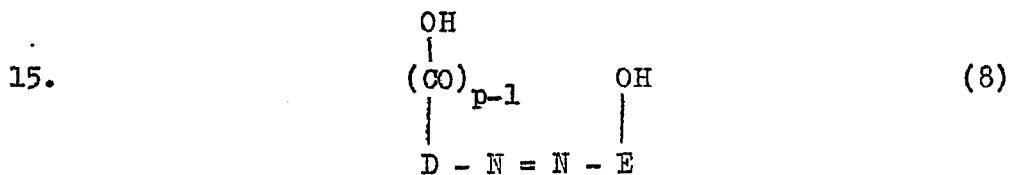
(donde

R<sub>1</sub> significa hidrógeno o un grupo alquílico de peso molecular bajo,

- $R_2$  significa un radical alquilénico de peso molecular bajo o un radical arilénico,
- Ar es un radical arilénico,
5.  $\underline{m}$  es 1 ó 2 y
- M es hidrógeno, un metal alcalino o  $NH_4$ ),
- además de que
- D y E pueden llevar, aparte de este grupo, los
10. substituyentes no ionógenos y no impartidores de solubilidad que son habituales, así como, juntos, a lo sumo otro grupo sulfo más, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto azoico o azometínico de la fórmula (1), en la relación de 1:1, con
15. agentes donadores de cobre, de níquel o de cromo o, en la relación 1:2, con agentes donadores de cromo o de cobalto.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado en su realización por partirse selectivamente de un colorante de la fórmula (1) en el que uno de los radi-  
cales D o E lleva un grupo de la fórmula
20. 
$$\left\{ N = N - Ar \right\}_{m-1} SO_2 - \underset{\substack{| \\ R_1}}{N} - R_2 - SO_3^M \quad (2a)$$
- en la que
- Ar,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $\underline{m}$
25. tienen el mismo significado que en la reivindicación 1,
- M es hidrógeno, un metal alcalino o  $NH_4$  y
- E significa, en el caso de que X sea un átomo de nitrógeno, el radical de un componente de

5. copulación de la serie fenólica o nafténica o de la serie 5-hidroxipirazólica, 5-amino-pirazólica, acetoacetanilídica, 2,4-dioxi-quinolínica o 6-hidroxipiridónica-2 o el radical de una 2,4-diamino-5-ciano- o 5-carbonamido-piridina que lleva en posición 6 un grupo, eventualmente substituído, de amino, alcoxilo, ariloxilo, alquilmercapto o arilmercapto.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en una forma preferente de su realización por hacerse reaccionar con un agente donador de cobre o de níquel un compuesto azoico de la fórmula



en la que

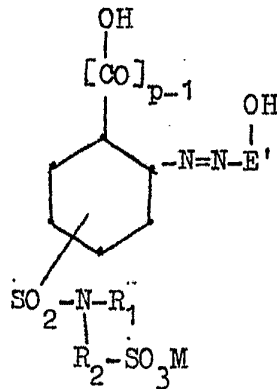
p es 1 ó 2,  
 D y E tienen el mismo significado que en la reivindicación 1 y  
 D contiene el radical de la fórmula (2) o (2a).

20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que más particularmente la realización preferente se verifica haciendo reaccionar en la relación 1:1 un compuesto azoico de la fórmula

25.

---

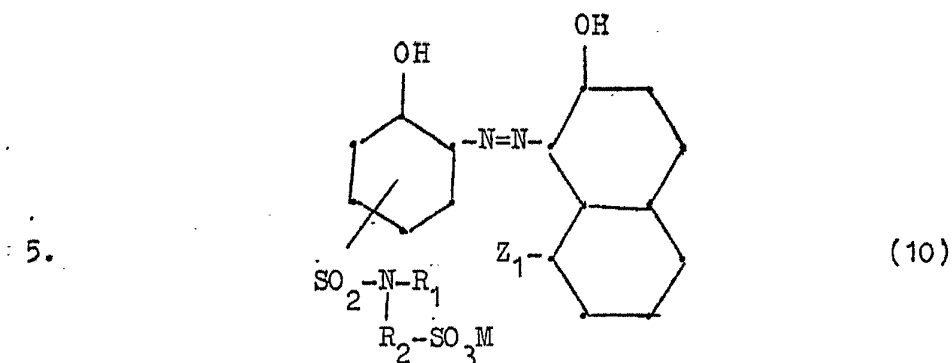
5.



en la que

10.  $p$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $M$  tienen el mismo significado que en la reivindicación 1 y
15.  $E'$  significa el radical de un nafteno, eventualmente substituido con cloro, bromo, acilamino, sulfo, alquilo de peso molecular bajo o alcoxilo de peso molecular bajo; el radical de un fenol substituido con grupos de peso molecular bajo dialquilamínicos o alquilamínicos o con alquilo de  $C_1-C_5$ ; el radical de una 1-aril-3-metil-5-pirazolona, de una 3-ciano- o 3-carbonamido-4-metil-6-hidroxipiridona-2 o de una acetoacetanilida; o el radical de una 2,4-diamino-5-ciano- o 5-carbonamido-piridina
20. que lleva en posición 6 un grupo amini-
25. co, eventualmente substituido, con una sal de cobre o de níquel.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de un compuesto azoico de la fórmula

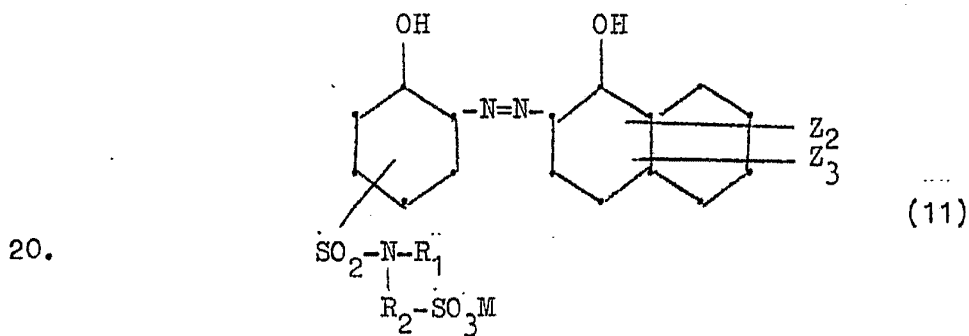


en la que

10.  $Z_1$  es un átomo de hidrógeno o un grupo acilamínico y

$R_1$ ,  $R_2$  y  $M$  tienen el significado que ya se ha expuesto.

- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de un compuesto azoico de la fórmula
- 15.



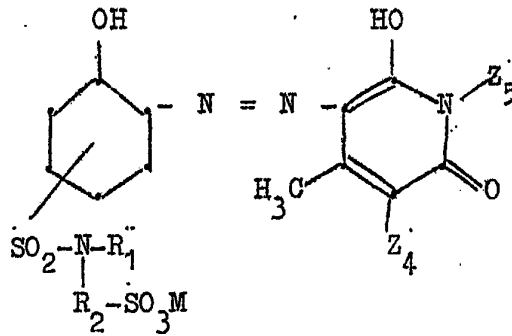
en la que

25.  $R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado que antes y  $Z_2$  y  $Z_3$  significan cada uno, independientemente uno de otro, hidrógeno o cloro o bien una  $Z$  es hidrógeno y la otra es un grupo sulfo.

- 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de un compuesto azoico de

la fórmula

5.



en la que

10.

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y M  
Z<sub>5</sub>

tienen el mismo significado que antes, es un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, y eventualmente substituído por -OH, -NH<sub>2</sub> o un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono y

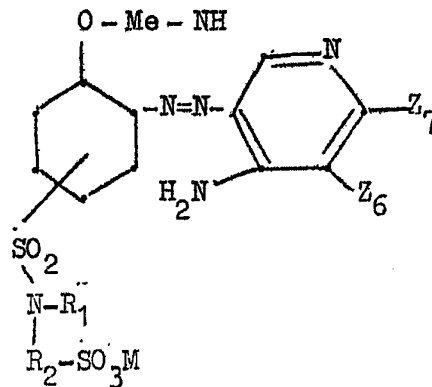
15.

Z<sub>4</sub>

significa el grupo CN o el grupo CONH<sub>2</sub>.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse de un compuesto azoico de la fórmula

20.



25.

en la que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>

tienen el mismo significado que antes,

Z<sub>6</sub>

significa un grupo ciano o carbonamido y

Z<sub>7</sub>

significa un grupo arilamínico, un grupo de

peso molecular bajo alquil- o dialquil-aminico, el radical piperidínico, el radical pirrolidínico o el radical morfolínico.

5. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por partirse de compuestos azoicos en los que  $R_1$  es hidrógeno o metilo y  $R_2$  significa fenileno o alquileno con 1 a 4 átomos de carbono.

10.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos metalizados.

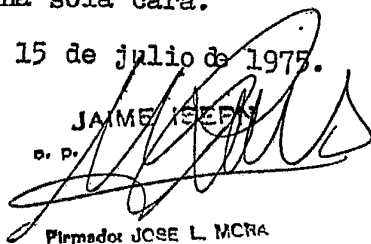
10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 41 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de julio de 1975.

p.a.

JAIMES

D. P.



Firmador JOSE L. MERA