

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 695 936**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **93 11309**

⑤1 Int Cl⁵ : C 09 B 62/032, 62/012, D 06 P 1/382, 3/10, 3/66

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.09.93.

③0 Priorité : 24.09.92 DE 4231994; 09.01.93 DE 4300405.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 25.03.94 Bulletin 94/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : SANDOZ (S.A.) — CH.

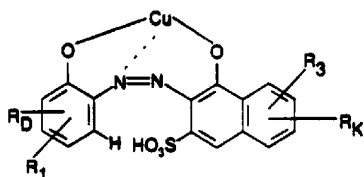
⑦2 Inventeur(s) : Nusser Rainer et Wald Roland.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Sandoz Huingue S.A.

⑤4 Complexes cuprifères, leur préparation et leur utilisation comme colorants.

⑤7 L'invention a pour objet les complexes cuprifères 1:1 de formule I



et leurs sels, et les mélanges de tels complexes ou de leurs sels, où les symboles ont des significations variées.

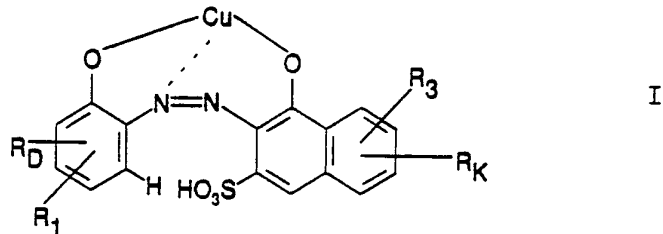
Ces composés peuvent être utilisés comme colorants réactifs pour la teinture et l'impression des substrats organiques contenant des groupes hydroxy ou de l'azote.

FR 2 695 936 - A1



La présente invention a pour objet des complexes cuprifères, leur préparation et leur utilisation comme colorants réactifs.

L'invention concerne en particulier les complexes cuprifères 1:1 de formule I



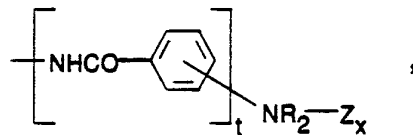
et leurs sels, et les mélanges de tels complexes ou de leurs sels, formule dans laquelle

R_1 signifie l'hydrogène, un halogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , carboxy ou sulfo,

R_3 signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo,

R_D signifie l'hydrogène, un groupe sulfo ou un reste $-NR_2-Z_x$, et

R_K signifie l'hydrogène, un groupe sulfo ou un reste de formule



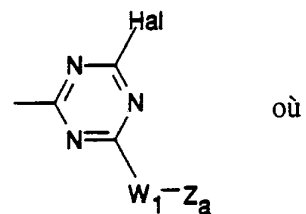
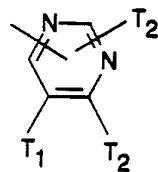
où

chaque R_2 signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ou hydroxy-alkyle en C_2-C_4 ,

t signifie 0 ou 1, et

chaque Z_x signifie indépendamment Z_a ou

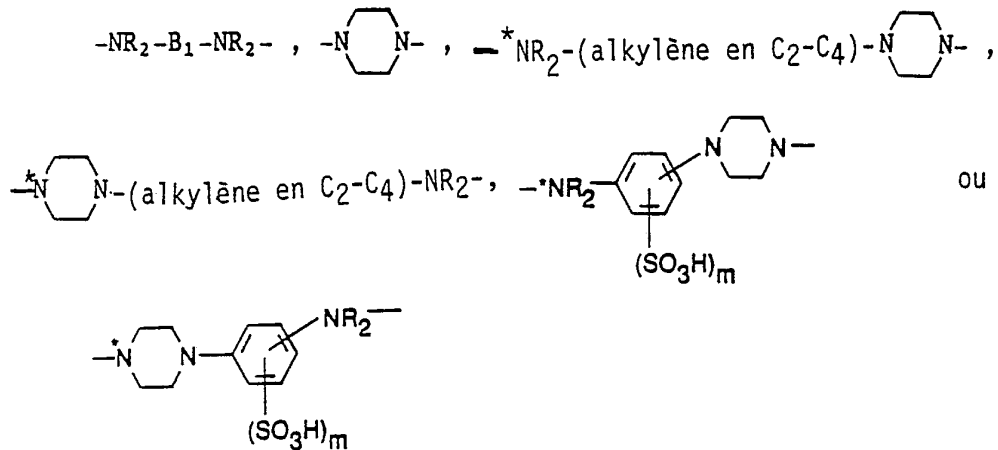
Z_a signifie



où T_1 signifie l'hydrogène, le chlore ou un groupe cyano et les deux symboles T_2 sont identiques et signifient chacun le fluor ou le chlore;

Hal signifie le fluor ou le chlore, et

W_1 signifie un reste de formule



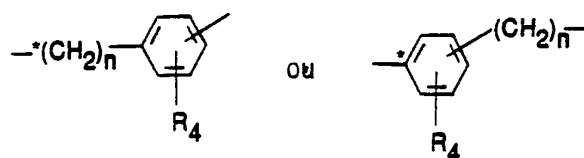
où

m signifie 0 ou 1 et l'atome d'azote marqué d'un astérisque est fixé à un atome de carbone du cycle triazinique,

B_1 signifie un groupe alkylène en C_2-C_6 ; un groupe

$-(\text{alkylène en } C_2-C_3)-Q-(\text{alkylène en } C_2-C_3)-$ où Q signifie $-O-$ ou $-NR_2-$;

un groupe alkylène en C_3-C_4 monosubstitué par un groupe hydroxy, ou un groupe de formule



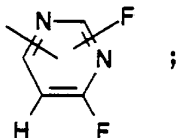
où

n signifie 0 ou un nombre entier de 1 à 4,

R_4 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ,

carboxy ou sulfo et l'atome de carbone marqué d'un astérisque est fixé au groupe $-NR_2-$ qui est lié à un atome de carbone du cycle triazinique,

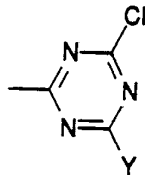
au moins un des symboles R_D et R_K devant signifier un reste contenant Z_x dans lequel Z_a signifie



ou bien

R_D et R_K , lorsque R_1 signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo, signifient un reste $-NR_2-Z_y$, où les deux symboles Z_y sont identiques et

chaque Z_y signifie Z_b ou
où



Y signifie un groupe amino éventuellement substitué, $-W_1-Z_b$ ou $-NR_2-W_2-SO_2-X$, où

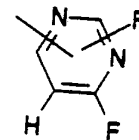
W_1 et R_2 sont tels que définis plus haut,

W_2 signifie un groupe aliphatique ou aromatique formant pont qui est éventuellement substitué ou un groupe aliphatique formant pont qui est interrompu par $-O-$ ou $-NR_2-$, et

X signifie $-CH=CH_2$ ou $-CH_2CH_2-T_x$ où T_x signifie un groupe hydroxy ou un groupe qui peut être scindé sous des conditions alcalines, et

Z_b signifie un groupe pyrimidinyle contenant un atome de fluor ou de chlore labile,

chaque symbole Z_b devant avoir une signification autre que



Dans la présente demande, les groupe alkyle, alcoxy ou alkylène peuvent être linéaires ou ramifiés, sauf indication contraire. Dans les groupes alkyle ou alkylène substitués par un groupe hydroxy et fixés à un atome d'azote, le groupe hydroxy est de préférence situé sur un atome de carbone autre que celui lié directement à l'atome d'azote. Dans les chaînes alkylène interrompues par $-O-$ ou $-NR_2-$ et fixées à un atome d'azote, $-O-$ ou $-NR_2-$ est de préférence fixé à un atome de carbone qui n'est pas lié directement à l'azote d'azote.

Dans les groupes phényle substitués par un halogène, ce dernier signifie de préférence le fluor, le chlore ou le brome, spécialement le chlore.

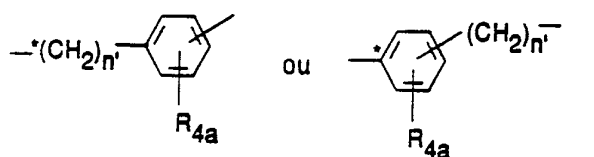
R_1 signifie de préférence R_{1a} , R_{1a} signifiant l'hydrogène, le chlore ou un groupe méthyle, méthoxy, carboxy ou sulfo, en particulier R_{1b} , R_{1b} signifiant l'hydrogène ou un groupe sulfo.

Chaque R_2 signifie de préférence R_{2a} , R_{2a} signifiant indépendamment l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle ou 2-hydroxyéthyle; chaque R_2 signifie en particulier R_{2b} , R_{2b} signifiant indépendamment l'hydrogène ou un groupe méthyle. Chaque R_2 signifie plus spécialement l'hydrogène.

Hal signifie de préférence le chlore.

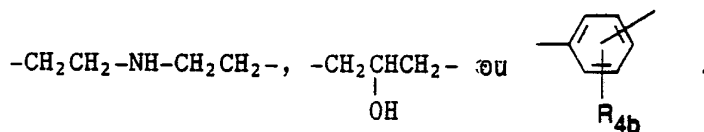
R_4 signifie de préférence R_{4a} , R_{4a} signifiant l'hydrogène ou un groupe méthyle, méthoxy, carboxy ou sulfo, en particulier R_{4b} , R_{4b} signifiant l'hydrogène ou un groupe sulfo.

B_1 signifie de préférence B_{1a} , B_{1a} signifiant un groupe alkylène en C_2-C_3 , un groupe alkylène en C_3-C_4 monosubstitué par un groupe hydroxy ou un groupe de formule $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-NR_{2b}-CH_2CH_2-$



où n' signifie 0 ou 1.

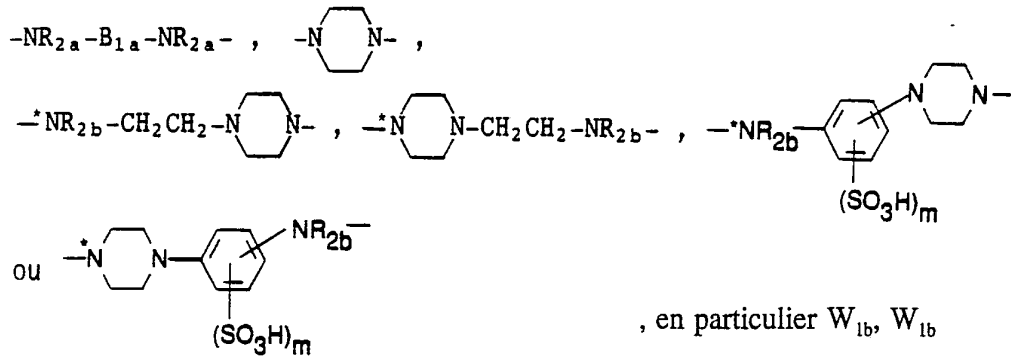
B_1 signifie en particulier B_{1b} , B_{1b} signifiant un groupe alkylène en C_2-C_3 ou un groupe de formule

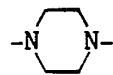


B_1 signifie plus particulièrement B_{1c} , B_{1c} signifiant un groupe de formule $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-\overset{*}{\text{C}}H_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}H-$ ou $-CH_2\underset{\text{OH}}{\text{C}}HCH_2-$,

où l'atome de carbone marqué d'un astérisque est fixé au groupe $-NR_2-$ qui est lié à un atome de carbone du cycle triazinique.

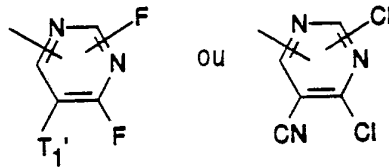
W_1 signifie de préférence W_{1a} , W_{1a} signifiant un reste de formule



signifiant un reste de formule $-NR_{2b}-B_{1b}-NR_{2b}-$ ou $-N$  $-$, plus

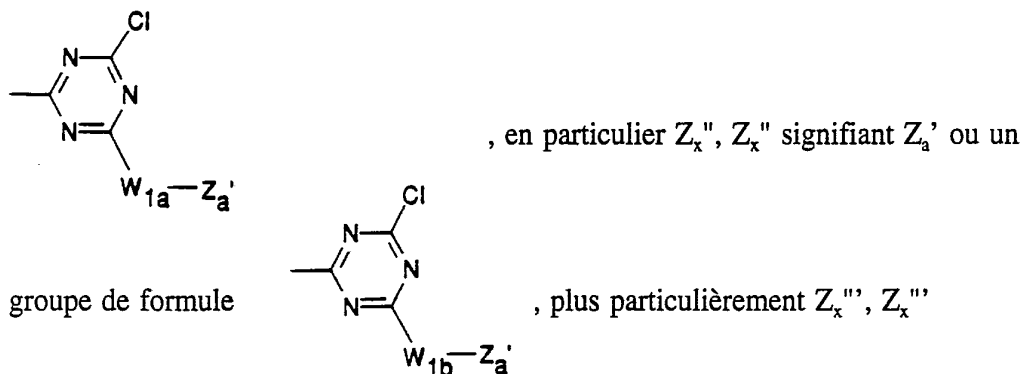
particulièrement W_{1c} , W_{1c} signifiant un reste $-NH-B_{1c}-NH-$.

Z_a signifie de préférence $Z_{a'}$, $Z_{a'}$ signifiant un groupe de formule

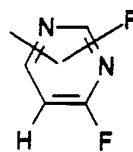
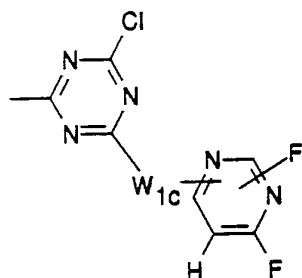


où T_1' signifie l'hydrogène ou le chlore.

Z_x signifie de préférence Z_x' , Z_x' signifiant Z_a' ou un groupe de formule



signifiant ou un groupe de formule



ou

Le groupe amino éventuellement substitué représenté par Y signifie de préférence $-NR_5R_6$ où

R_5 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alkyle en C_2-C_4 monosubstitué par un groupe hydroxy, cyano ou sulfo, et

R_6 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alkyle en C_2-C_4 monosubstitué par un groupe hydroxy, cyano ou sulfo; un groupe phényle portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi le chlore et les groupes alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 et sulfo, ou un groupe (phényl)-alkyle en C_1-C_4 dont le cycle phényle porte éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi le chlore et les groupes alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 et sulfo, ou bien

$-NR_5R_6$ signifie un groupe pipéridino ou morpholino.

Y en tant que groupe amino signifie en particulier $-NR_{5a}R_{6a}$ où

R_{5a} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle ou 2-hydroxyéthyle, et

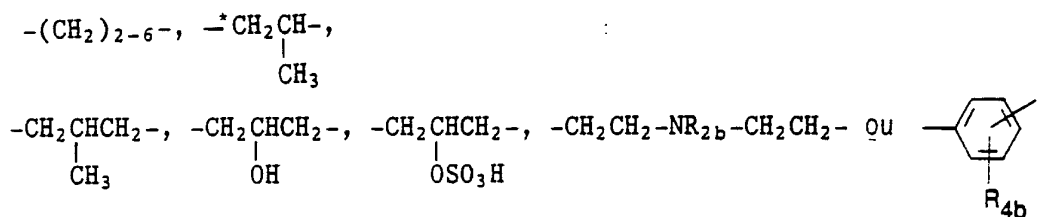
R_{6a} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle, ou phényle portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi les groupes méthyle et sulfo, ou bien

$-NR_{5a}R_{6a}$ signifie un groupe morpholino.

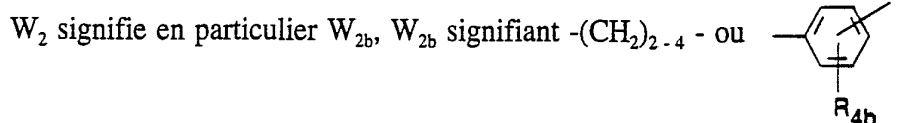
Le groupe aliphatique formant pont représenté par W_2 signifie de préférence un groupe alkylène en C_2-C_8 linéaire ou ramifié qui peut être interrompu par $-O-$ ou $-NR_2-$ ou qui peut être substitué de préférence par un groupe hydroxy ou $-OSO_3H$.

Le groupe aromatique formant pont représenté par W_2 signifie de préférence un groupe 1,3- ou 1,4-phénylène éventuellement monosubstitué par un groupe sulfo ou carboxy.

W_2 signifie de préférence W_{2a} , W_{2a} signifiant un groupe de formule



où le groupe phénylène est lié aux positions 1,3 ou 1,4 et où l'atome de carbone marqué d'un astérisque est fixé au groupe $-NR_2-$.

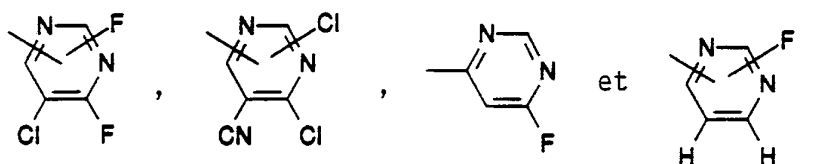


où le groupe phénylène est lié aux positions 1,3 ou 1,4.

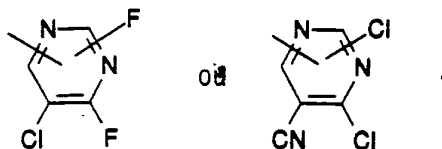
Le symbole T_x , en tant que groupe qui peut être scindé sous des conditions alcalines, signifie par exemple Cl, Br, $-OSO_3H$, $-OPO_3H_2$, $-SSO_3H$, $-OCOCH_3$, $-OCOC_6H_5$ ou $-OSO_2CH_3$; T_x signifie en particulier OH ou $-OSO_3H$.

X signifie de préférence X_a , X_a signifiant $-CH=CH_2$, $-CH_2CH_2OH$ ou $-CH_2CH_2OSO_3H$, en particulier X_b , X_b signifiant $-CH=CH_2$ ou $-CH_2CH_2OSO_3H$, et plus particulièrement X_c , X_c signifiant $-CH_2CH_2OSO_3H$.

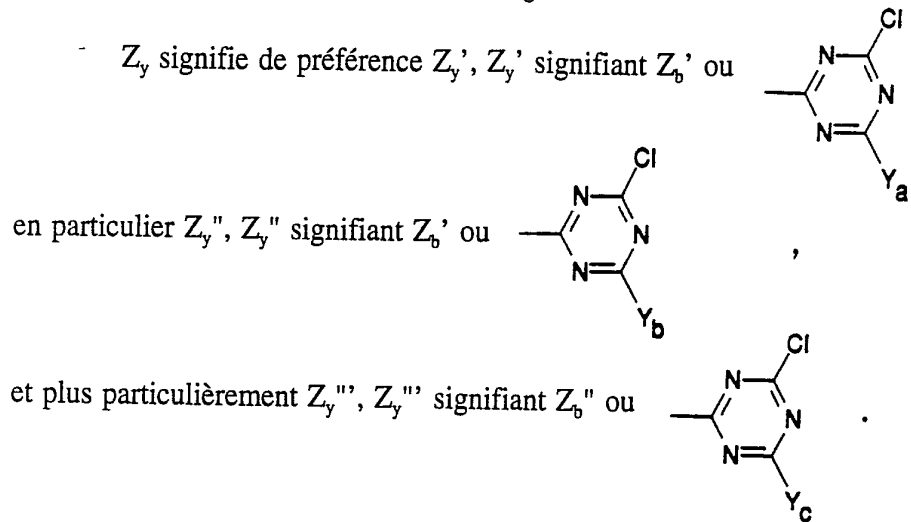
Chaque Z_b signifie de préférence Z_b' , Z_b' répondant à l'une des formules



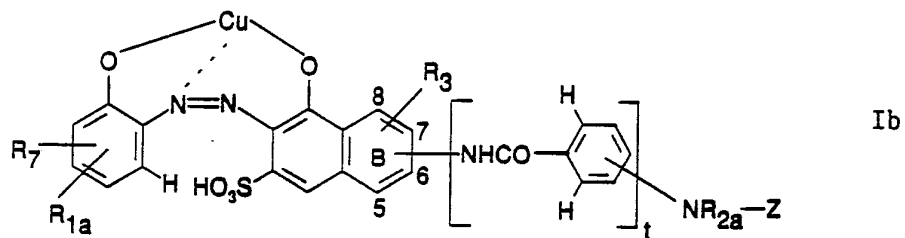
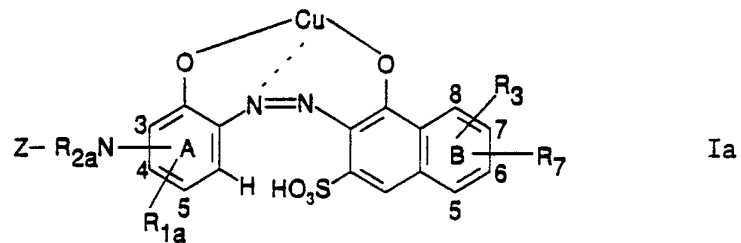
en particulier Z_b'' , Z_b'' signifiant



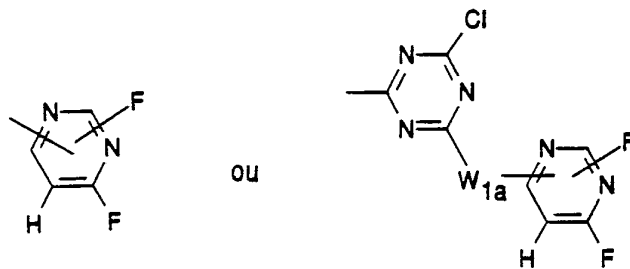
Y signifie de préférence Y_a , Y_a signifiant $-NR_5R_6$, $-W_{1a}-Z_b'$ ou $-NR_{2a}-W_{2a}-SO_2-X_a$, en particulier Y_b , Y_b signifiant $-NR_{5a}R_{6a}$, $-W_{1b}-Z_b'$ ou $-NR_{2b}-W_{2b}-SO_2-X_b$, et plus particulièrement Y_c , Y_c signifiant $-W_{1c}-Z_b''$ ou $-NH-W_{2b}-SO_2-X_c$.

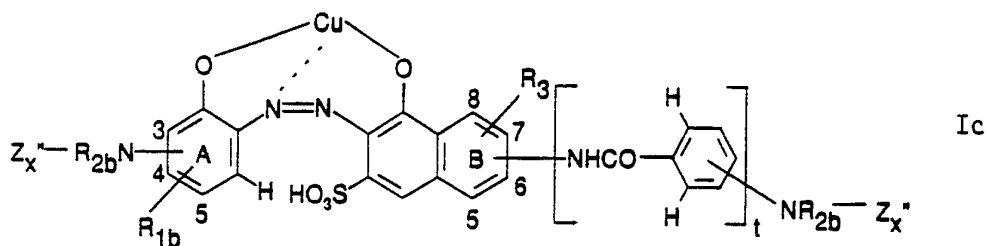


Les composés préférés de formule I répondent aux formules Ia à Id suivantes:

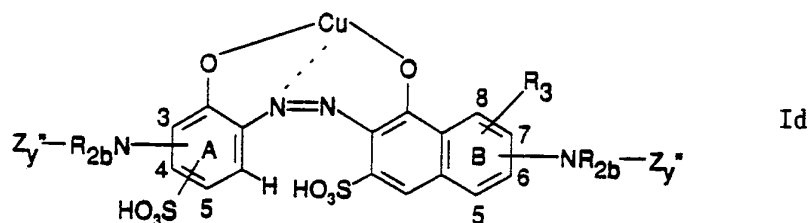
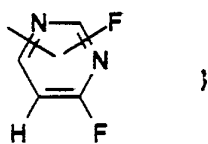


où R_7 signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo et Z signifie





où les deux symboles Z_x'' peuvent être identiques ou différents, de préférence identiques, et où au moins l'un d'entre eux signifie



où les deux symboles Z_y'' sont identiques.

Dans le cycle A des composés de formule Ia, R_{1a} est situé de préférence en position 5 et le groupe $-NR_{2a}-Z$ est situé de préférence en position 3 ou, lorsque R_{1a} signifie l'hydrogène, également en position 4; lorsque l'un des symboles R_3 et R_7 signifie l'hydrogène et l'autre signifie un groupe sulfo, le groupe sulfo est situé de préférence en position 6 du cycle B; lorsque les deux symboles R_3 et R_7 signifient un groupe sulfo, les deux groupes sulfo sont situés de préférence aux positions 6 et 8.

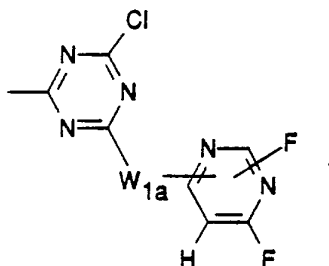
Les composés de formule Ia spécialement préférés sont ceux dans lesquels

- (1) R_{1a} signifie R_{1b} ,
- (2) W_{1a} signifie W_{1b} ,
- (3) W_{1a} signifie W_{1c} ,
- (4) R_{2a} signifie R_{2b} ,
- (5) R_{2a} signifie l'hydrogène,
- (6) ceux de (1) à (5) dans lesquels R_{1a} signifie un groupe sulfo en position 5 et

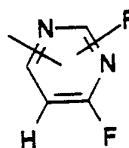
$-NR_{2a}-Z$ est situé en position 3,

- (7) ceux de (6) dans lesquels R_3 signifie l'hydrogène et R_7 signifie un groupe sulfo en position 6.

Dans les composés de formule Ib, t signifie de préférence 0 lorsque Z signifie



En outre, lorsque R_3 signifie l'hydrogène, t signifie de préférence 0 et $-NR_{2a}-Z$ est situé de préférence en position 6 ou 7; lorsque R_3 signifie un groupe sulfo en position 6, Z signifie de préférence



et le reste contenant Z est en position 8.

Les composés de formule Ib spécialement préférés sont ceux dans lesquels

- (1) W_{1a} signifie W_{1b} ,
- (2) W_{1a} signifie W_{1c} ,
- (3) R_{2a} signifie R_{2b} ,
- (4) ceux de (1) à (3) dans lesquels R_{2a} signifie l'hydrogène.

Dans les composés de formule Ic, les positions préférées des substituants dans le cycle A et dans le cycle B sont les suivantes:

- a) lorsque R_{1b} signifie l'hydrogène, $-NR_{2b}-Z_x$ est situé de préférence en position 3 ou 4,
- b) lorsque R_{1b} signifie un groupe sulfo en position 5, $-NR_{2b}-Z_x$ est situé de préférence en position 3,
- c) lorsque R_3 signifie l'hydrogène, le reste contenant Z_x est situé de préférence en position 6 ou 7 et t signifie de préférence 0,

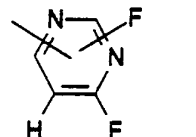
- d) lorsque R_3 signifie un groupe sulfo en position 6, t signifie de préférence 1 et le reste contenant Z_x'' où Z_x'' signifie Z_a' , est situé de préférence en position 8.

R_{1b} signifie de préférence un groupe sulfo.

Les composés de formule Ic particulièrement préférés sont ceux dans lesquels

- (1) chaque R_{2b} signifie l'hydrogène,
- (2) R_{1b} signifie un groupe sulfo en position 5,
- (3) ceux de (1) ou (2) où les deux symboles Z_x'' signifient Z_x''' ,

- (4) ceux de (3) où les deux symboles Z_x''' signifient



R_3 signifie l'hydrogène, t signifie 0 et $-NR_{2b}-Z_x'''$ est situé en position 7 du cycle B.

Dans les composés de formule Id, les positions préférées des substituants dans le cycle A et dans le cycle B sont les suivantes:

SO_3H et $-NR_{2b}-Z_y''$ dans le cycle A sont situés aux positions 3 et 5, le groupe SO_3H étant situé de préférence en position 5;

lorsque R_3 signifie SO_3H , il est situé en position 5 ou 6, de préférence en position 6 du cycle B, et $-NR_{2b}-Z_y''$ est situé en position 8; ou lorsque R_3 signifie l'hydrogène, $-NR_{2b}-Z_y''$ est situé en position 6 ou 7 du cycle B.

Les composés de formule Id particulièrement préférés sont ceux dans lesquels

- (1) les deux symboles Z_y'' signifient Z_y''' et sont identiques,
- (2) chaque R_{2b} signifie l'hydrogène.

Lorsqu'un composé de formule I est sous forme de sel, le cation des groupes sulfo et de n'importe quel groupe carboxy n'est pas déterminant et peut être n'importe quel cation non chromophore présent habituellement dans les colorants réactifs, à condition que les sels correspondants soient hydrosolubles. Comme exemple de tels cations, on peut citer les cations de métaux alcalins et le cation ammonium éventuellement substitué, par exemple les cations lithium, sodium, potassium, ammonium, mono-, di-, tri- et tétraméthylammonium, tri-

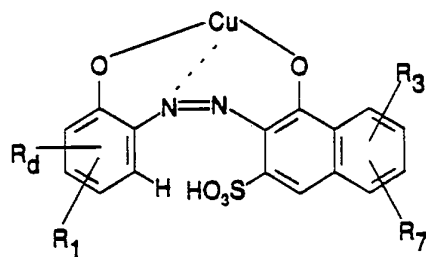
éthylammonium et mono-, di- et tri-éthanolammonium.

Les cations préférés sont les cations de métaux alcalins et le cation ammonium, le cation sodium étant particulièrement préféré.

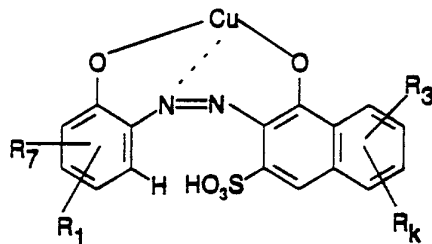
Dans les composés de formule I, les cations des groupes sulfo et de n'importe quel groupe carboxy peuvent être identiques; ils peuvent également être différents, par exemple être un mélange des cations indiqués ci-dessus, les composés de formule I se présentant alors sous forme de sels mixtes.

L'invention concerne également un procédé de préparation des complexes cuprifères 1:1 de formule I et de leurs mélanges, procédé selon lequel on fait réagir

- (i) 1 mole d'un composé de formule II ou III,

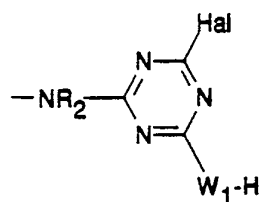


II

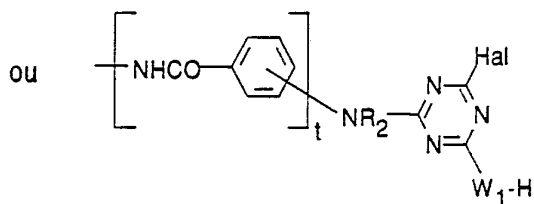
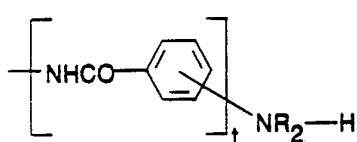


III

où R_1 , R_3 et R_7 sont tels que définis plus haut, R_d signifie $-NR_2-H$ ou

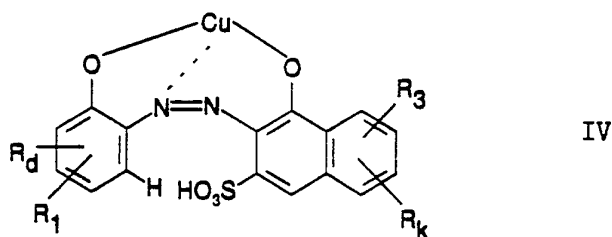


, et R_k signifie

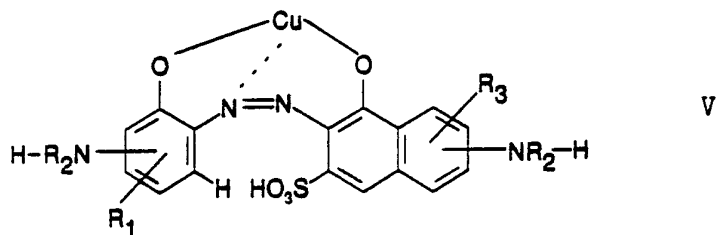


où R_2 , W_1 , Hal et t sont tels que définis plus haut, avec au moins 1 mole de 2,4,6-trifluoropyrimidine, ou

(ii) 1 mole d'un composé de formule IV



où R_1 , R_3 , R_d et R_k sont tels que définis plus haut, avec au moins 1 mole de 2,4,6-trifluoropyrimidine et au moins 1 mole d'un composé Z_a -Hal où Hal signifie le fluor ou le chlore et Z_a est tel que défini plus haut, ou 1 mole d'un composé de formule V



où R_1 , R_2 et R_3 sont tels que définis plus haut,

avec au moins 2 moles d'un composé $Z_y\text{Hal}$ où Z_y est tel que défini plus haut et Hal signifie le fluor ou le chlore.

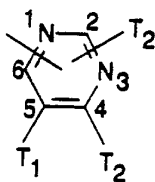
Ces réactions de condensation d'un composé aminé avec un composé halogéné sont effectuées selon des méthodes connues, de préférence, lorsque la condensation est effectuée uniquement sur un côté, à la température ambiante ou à une température légèrement élevée et, lorsque la condensation est effectuée sur les deux côtés, à une température comprise entre 10 et 60°C et de préférence à pH 6-7.

La condensation avec $Z_y\text{-Hal}$ peut être effectuée en une seule étape ou, lorsque Z_y signifie un groupe triazinyle substitué par Y, en plusieurs étapes.

Les composés de formule I ainsi obtenus peuvent être isolés selon les méthodes connues, par exemple par relargage avec un sel de métal alcalin, filtration et séchage éventuellement sous vide et à une température légèrement élevée.

Suivant les conditions de réaction et d'isolement, on obtient les composés de formule I sous forme d'acides libres ou, de préférence, sous forme de sels, ou même sous forme de sels mixtes contenant par exemple un ou plusieurs des cations mentionnés précédemment. En opérant selon les méthodes connues, on peut transformer les composés sous forme d'acides libres en leurs sels ou en sels mixtes, ou vice-versa, ou encore transformer un sel en un autre sel.

On notera que tout groupe Z_a répondant à la formule



où T_1 signifie l'hydrogène, le chlore ou un groupe cyano et T_2 signifie le fluor ou le chlore, ou tout groupe Z_b contenant un atome de fluor ou de chlore dont la position n'est pas déterminée, peut se présenter sous deux formes isomères, l'atome de fluor ou de chlore dont la position n'est pas déterminée étant en position 2 ou en position 6.

En général, on préfère utiliser ce mélange de composés tel qu'il est obtenu, sans isoler chacun des isomères; cependant on peut, si on le désire,

séparer chacun des isomères selon les méthodes habituelles.

Les produits de départ de formule II, III, IV et V ainsi que les composés Z_a -Hal et Z_y -Hal sont connus ou peuvent être obtenus selon les méthodes connues à partir de produits connus.

Les composés de formule I et leurs mélanges peuvent être utilisés comme colorants réactifs pour la teinture ou l'impression des substrats organiques contenant des groupes hydroxy ou de l'azote. Les substrats préférés sont le cuir et les textiles constitués, en totalité ou en partie, de polyamides naturels ou synthétiques et, en particulier, de cellulose naturelle ou régénérée comme le coton, la viscose et la fibrane. Les substrats spécialement préférés sont les matières textiles comprenant du coton.

La teinture ou l'impression est effectuée selon les méthodes connues dans le domaine des colorants réactifs. La teinture avec les composés de formule I est effectuée de préférence par épuisement à des températures comprises respectivement entre 30° et 100°C, en particulier entre 50° et 60°C, et entre 80° et 100°C, le rapport du bain étant compris entre 1:6 et 1:30, de préférence entre 1:10 et 1:20.

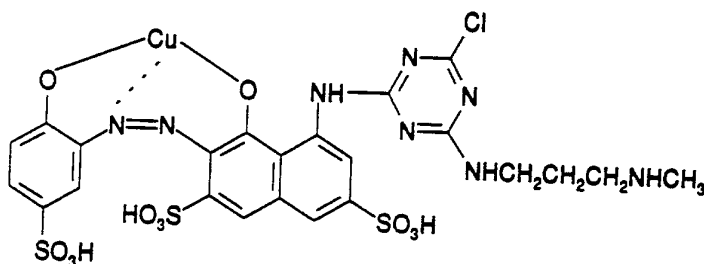
Les composés de l'invention présentent une bonne compatibilité avec les colorants réactifs connus; ils peuvent être appliqués seuls ou en combinaison avec des colorants réactifs appropriés de la même classe ayant des propriétés tinctoriales analogues, notamment en ce qui concerne les solidités générales et le pouvoir de montée sur la fibre. Les teintures obtenues avec de tels mélanges présentent de bonnes solidités et sont comparables à celles obtenues avec un colorant unique.

Les composés de formule I donnent des taux d'épuisement et de fixation élevés. En outre, le composé non fixé est facilement éliminé du substrat par lavage. Les teintures et les impressions obtenues avec les composés de formule I présentent de bonnes solidités à la lumière et de bonnes solidités au mouillé, en particulier au lavage, à l'eau, à l'eau de mer et à la transpiration. Elles sont également résistantes aux agents oxydants, par exemple à l'eau chlorée, au blanchiment aux hypochlorites, au blanchiment aux peroxydes et aux détergents contenant du perborate.

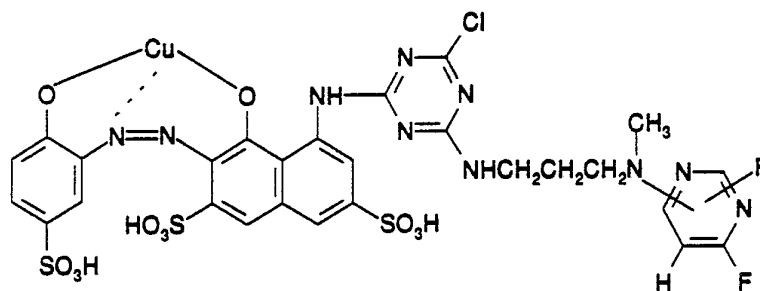
Les exemples suivants illustrent l'invention sans aucunement en limiter la portée. Dans ces exemples, les parties et pourcentages s'entendent en poids, sauf indication contraire, et les températures sont données en degrés Celsius.

Exemple 1:

Dans 700 parties d'eau, on dissout 78 parties du complexe cuprifère de formule



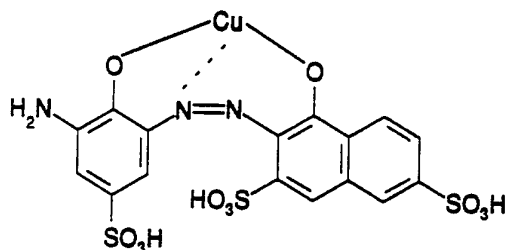
préparé selon les méthodes connues, ce qui donne une solution neutre (pH 7). A cette solution, on ajoute 14,7 parties de 2,4,6-trifluoropyrimidine et on agite le mélange à 20-30° jusqu'à ce qu'on ne décèle plus de groupe amino libre terminal. Pendant la réaction de condensation, on neutralise l'acide qui a été libéré avec une solution de carbonate de sodium à 20%, ce qui donne un mélange réactionnel ayant un pH de 6-7. Le composé ainsi obtenu qui correspond, sous forme d'acide libre, à la formule



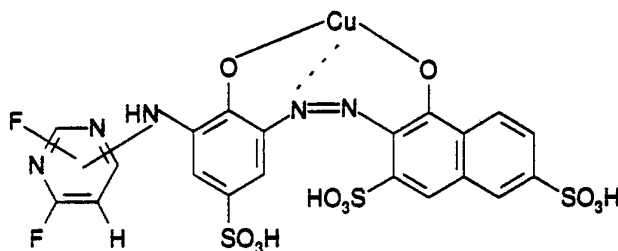
est relargué avec du chlorure de sodium, séparé par filtration et séché sous vide à 50°. On obtient avec ce composé des teintures et des impressions de nuance violette présentant de bonnes solidités et résistantes aux agents oxydants.

Exemple 2:

Dans 1000 parties d'eau, on dissout 58,1 parties du complexe aminoazoïque de formule



préparé selon les méthodes connues, ce qui donne une solution neutre (pH 7). A cette solution, on ajoute goutte à goutte 16,1 parties de 2,4,6-trifluoropyrimidine tout en maintenant le pH à 6,5-7,0 par addition en continu d'une solution de carbonate de sodium à 15%. Après la condensation, on refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante. Le composé obtenu qui correspond, sous forme d'acide libre, à la formule



est relargué avec du chlorure de sodium, séparé par filtration et séché sous vide à 50°. Les teintures obtenues sur la cellulose et spécialement sur le coton avec ce composé sont d'une nuance rouge rubis, présentant de bonnes solidités.

Exemples 3 à 51:

En procédant comme décrit à l'exemple 1 ou 2 et en utilisant les produits de départ appropriés, on peut préparer les complexes cuprifères 1:1 de formule I qui sont indiqués dans les tableaux 1 à 3 suivants. Ces complexes correspondent aux formules (T1) - (T3) dans lesquelles les symboles ont les significations données dans les tableaux 1 à 3.

Dans la colonne -W₁- des tableaux 1 et 3, l'atome d'azote marqué d'un

astérisque est fixé à un atome de carbone du cycle triazinique.

Les composés des exemples 3 à 51 peuvent être appliqués selon le procédé classique de teinture par épuisement ou selon les procédés d'impression habituels, sur des substrats comprenant des fibres cellulosiques, en particulier sur des matières textiles comprenant du coton. On obtient ainsi des teintures et des impressions de nuance rouge rubis à violette. Les teintures et impressions obtenues sur le coton présentent de bonnes solidités à la lumière et au mouillé et sont résistantes aux agents oxydants.

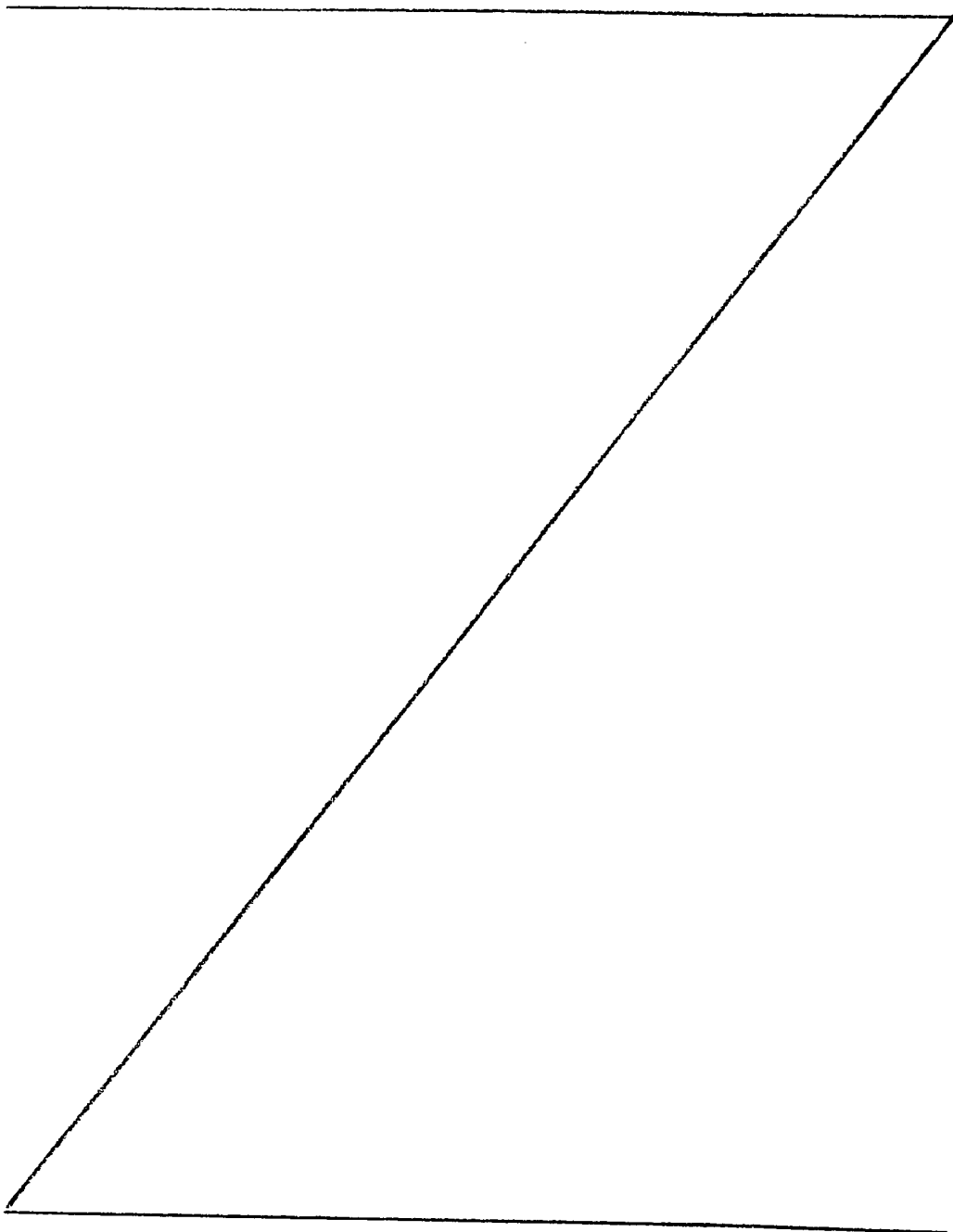
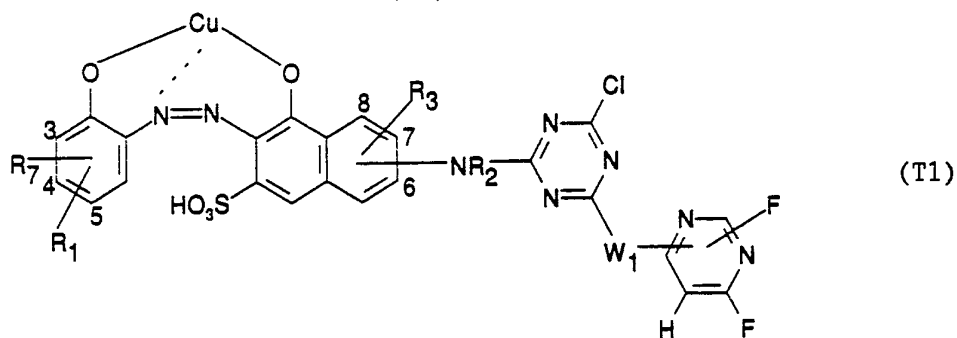


TABLEAU 1 / Exemples 3-20

Composés de formule (T1)



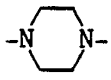
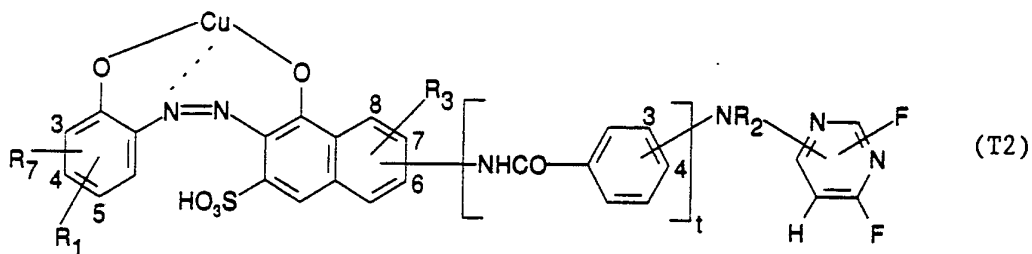
Ex.No.	R ₁	R ₇	R ₃	R ₂	position de -NR ₂ -	-W ₁ -
3	H	5-SO ₃ H	6-SO ₃ H	H	8	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-
4	H	do.	H	H	6	do.
5	H	do.	H	H	6	-*NHCH ₂ CHNH- CH ₃
6	H	do.	H	H	7	do.
7	3-COOH	H	H	H	7	do.
8	H	5-SO ₃ H	H	CH ₃	6	do.
9	H	do.	H	do.	6	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
10	3-Cl	do.	6-SO ₃ H	H	8	do.
11	H	do.	do.	H	8	do.
12	H	do.	H	H	7	do.
13	3-COOH	H	H	CH ₃	6	do.
14	H	5-SO ₃ H	H	-CH ₂ CH ₃	7	do.
15	H	do.	H	H	6	do.
16	3-SO ₃ H	H	6-SO ₃ H	H	8	-*NHCH ₂ CHNH- CH ₃
17	3-Cl	5-SO ₃ H	H	CH ₃	6	do.
18	H	do.	6-SO ₃ H	H	8	
19	H	do.	H	H	6	do.
20	H	do.	H	CH ₃	7	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-

TABLEAU 2 / Exemples 21-34

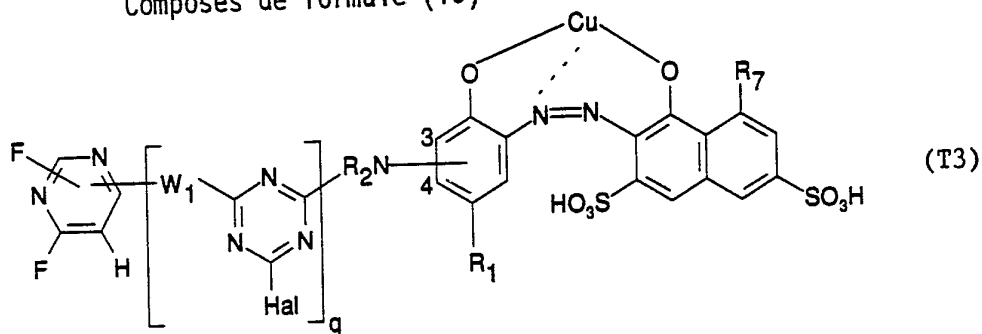
Composés de formule (T2)



Ex.No.	R ₁	R ₇	R ₃	t	position de -NHCO-	R ₂	position de -NR ₂ -
21	H	5-SO ₃ H	H	0	-	H	6
22	3-SO ₃ H	do.	H	0	-	H	6
23	do.	do.	H	0	-	H	7
24	H	do.	6-SO ₃ H	0	-	H	8
25	H	do.	H	0	-	H	7
26	3-Cl	do.	H	0	-	H	6
27	3-SO ₃ H	H	H	0	-	CH ₃	6
28	3-CH ₃	5-SO ₃ H	H	0	-	H	7
29	3-Cl	do.	6-SO ₃ H	1	8	H	4
30	H	do.	do.	1	8	H	3
31	3-SO ₃ H	do.	do.	1	8	H	3
32	H	do.	do.	1	8	CH ₃	4
33	3-SO ₃ H	do.	do.	1	8	do.	4
34	3-COOH	H	do.	1	8	H	3

TABLEAU 3 / Exemples 35-51

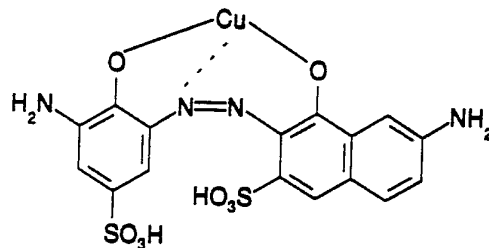
Composés de formule (T3)



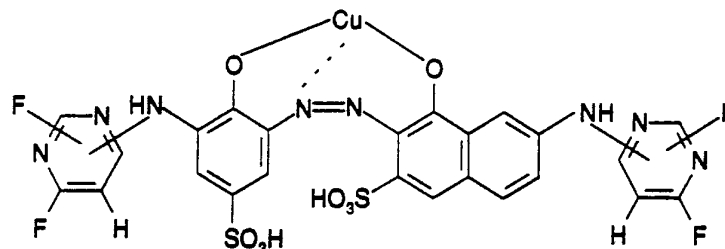
Ex.No.	R ₁	R ₂	position de -NR ₂ -	R ₇	q	Hal	-W ₁ -
35	H	H	4	SO ₃ H	0	-	-
36	SO ₃ H	H	3	do.	0	-	-
37	do.	CH ₃	3	H	0	-	-
38	do.	do.	3	SO ₃ H	1	Cl	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-
39	H	H	4	do.	1	Cl	do.
40	SO ₃ H	H	3	H	1	Cl	do.
41	do.	H	3	H	1	Cl	-*NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N- CH ₃
42	do.	H	3	H	1	F	do.
43	do.	H	3	H	1	Cl	-*NHCH ₂ CHNH- CH ₃
44	H	H	4	SO ₃ H	1	Cl	do.
45	H	CH ₃	3	do.	1	Cl	do.
46	H	H	4	do.	1	F	do.
47	H	H	4	do.	1	Cl	-NHCH ₂ CHCH ₂ NH- OH
48	SO ₃ H	H	3	do.	1	Cl	do.
49	do.	H	3	H	1	Cl	do.
50	do.	H	3	H	1	Cl	
51	do.	-CH ₂ CH ₂ OH	3	H	1	Cl	do.

Exemple 52:

Dans 1000 parties d'eau, on dissout 51,6 parties du complexe aminoazoïque de formule



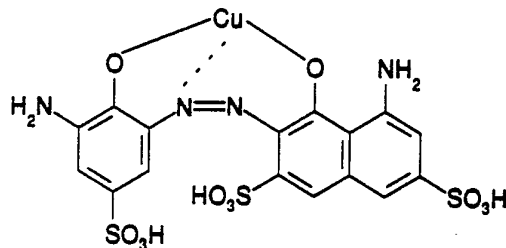
préparé selon les méthodes connues, ce qui donne une solution ayant un pH de 7. A cette solution, on ajoute goutte à goutte à 40-45° 34,5 parties de 2,4,6-trifluoropyrimidine tout en maintenant le pH à 6,5-7,0 par addition en continu d'une solution de carbonate de sodium à 15%. Après la condensation, on refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante. Le composé ainsi obtenu qui correspond, sous forme d'acide libre, à la formule



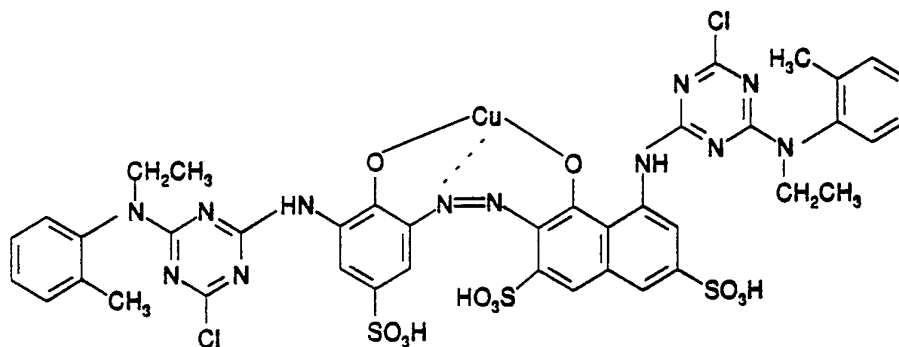
est relargué avec du chlorure de sodium, séparé par filtration et séché sous vide à 50°. Il teint la cellulose et spécialement le coton en une nuance rouge rubis. Les teintures résultantes présentent de bonnes solidités.

Exemple 53:

Dans 700 parties d'eau, on dissout 59,6 parties du composé aminoazoïque de formule



On ajoute goutte à goutte cette solution à une suspension de 37 parties de chlorure de cyanuryle dans 300 parties d'eau, à 15-20°. Pendant l'addition, on maintient le pH à 6,0-7,0 par addition en continu d'une solution de carbonate de sodium à 15%. Après la condensation, on chauffe le mélange à 50-60° et on ajoute 29,5 parties de N-éthyl-2-méthylaniline, à un pH de 6,5-7,5. On relargue le produit de réaction avec du chlorure de sodium, on le sépare par filtration et on le sèche sous vide à 50°. Le composé obtenu correspond, sous forme d'acide libre, à la formule

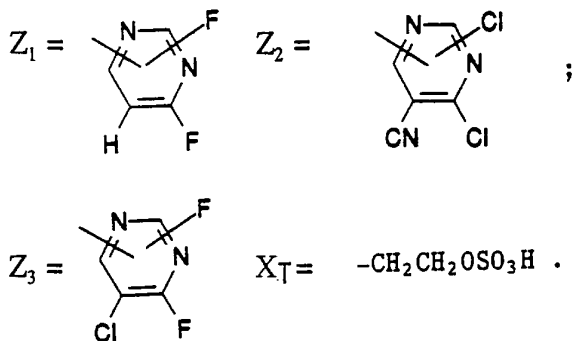


et teint la cellulose et spécialement le coton en une nuance violette. Ces teintures présentent de bonnes solidités.

Exemples 54 à 134:

En procédant comme décrit à l'exemple 52 ou 53 et en utilisant les produits de départ appropriés, on peut préparer les complexes cuprifères 1:1 de formule I qui sont indiqués dans les tableaux 4 et 5 suivants. Ils correspondent aux formules (T4) et (T5) dans lesquelles les symboles ont les significations

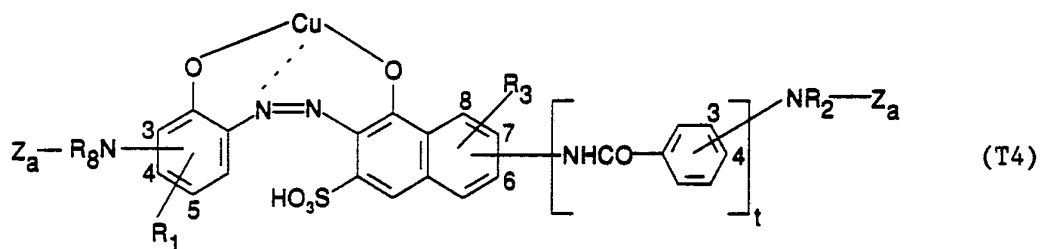
données dans les tableaux 4 et 5. Dans ces tableaux, les symboles suivants sont utilisés:



Les composés des exemples 54 à 134 peuvent être appliqués, selon le procédé classique de teinture par épuisement ou selon les procédés d'impression habituels, sur des substrats comprenant des fibres cellulosiques, en particulier sur des matières textiles comprenant du coton. On obtient des teintures ou des impressions de nuance rouge rubis à violette. Les teintures et impressions obtenues sur le coton présentent de bonnes solidités à la lumière et au mouillé et sont résistantes aux agents oxydants.

TABLEAU 4 / Exemples 54-69

Composés de formule (T4)

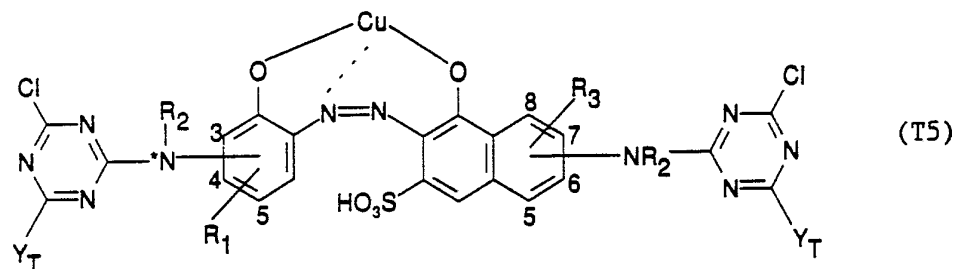


dans laquelle les deux symboles Z_a sont identiques.

Ex.No.	Z _a	R ₈	position de -NR ₈ -	R ₁ (position)	R ₃ (position)	t	position de -NHCO-	R ₂	position de -NR ₂ -
54	Z ₁	H	3	5-SO ₃ H	H	0	-	H	6
55	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	0	-	H	8
56	do.	CH ₃	3	do.	H	0	-	H	6
57	do.	H	4	H	6-SO ₃ H	0	-	H	8
58	do.	H	4	H	H	0	-	CH ₃	6
59	do.	H	3	5-SO ₃ H	H	0	-	do.	7
60	do.	H	4	H	6-SO ₃ H	1	8	do.	4
61	do.	H	3	5-SO ₃ H	H	1	6	H	4
62	do.	H	3	do.	H	1	7	H	3
63	Z ₃	H	3	do.	H	0	-	H	7
64	Z ₂	H	3	do.	H	0	-	H	7
65	Z ₃	H	3	do.	H	0	-	H	6
66	Z ₂	H	3	do.	H	0	-	H	6
67	Z ₃	H	3	do.	6-SO ₃ H	0	-	H	8
68	Z ₂	CH ₃	3	do.	do.	0	-	CH ₃	8
69	Z ₃	H	5	3-SO ₃ H	5-SO ₃ H	0	-	H	8

TABLEAU 5 / Exemples 70-134

Composés de formule (T5)



dans laquelle les deux symboles Y_T et les deux symboles R_2 sont identiques.

Ex.No.	Y_T	R_2	position de $-^*NR_2-$	R_1 (position)	R_3	position de $-NR_2-$
70		H	3	5-SO ₃ H	H	7
71		H	3	do.	H	7
72		H	3	do.	H	7
73	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
74	do.	H	5	3-SO ₃ H	H	6
75		H	3	5-SO ₃ H	H	7
76		H	3	do.	6-SO ₃ H	8
77		H	5	3-SO ₃ H	5-SO ₃ H	8
78		H	3	5-SO ₃ H	H	7

TABLEAU 5 / suite

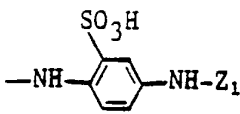
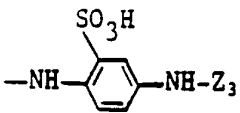
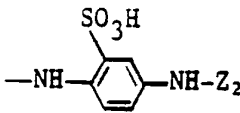
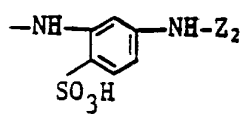
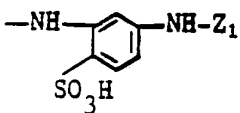
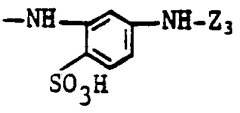
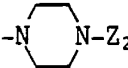
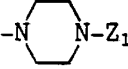
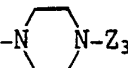
Ex.No.	Y_T	R_2	position de $-NR_2-$	R_1 (position)	R_3	position de $-NR_2-$
79		H	5	3-SO ₃ H	H	6
80	do.	H	3	5-SO ₃ H	6-SO ₃ H	8
81		H	3	do.	H	7
82	do.	CH ₃	3	do.	H	6
83	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
84		H	5	3-SO ₃ H	5-SO ₃ H	8
85		H	3	5-SO ₃ H	6-SO ₃ H	8
86		H	3	do.	H	7
87	do.	H	5	3-SO ₃ H	H	7
88	do.	CH ₃	3	5-SO ₃ H	H	6
89	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
90	do.	H	5	3-SO ₃ H	5-SO ₃ H	8
91		H	3	5-SO ₃ H	H	7
92	do.	H	5	3-SO ₃ H	6-SO ₃ H	8

TABLEAU 5 / suite

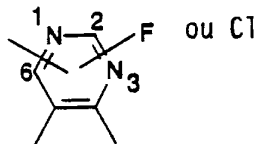
Ex.No.	Y_T	R_2	position de $-^*NR_2-$	R_1 (position)	R_3	position de $-NR_2-$
93	$-NH(CH_2)_3NH-Z_1$	H	3	5-SO ₃ H	H	7
94	do.	CH ₃	3	do.	H	6
95	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
96	do.	H	3	do.	5-SO ₃ H	8
97	$-NH(CH_2)_3NH-Z_3$	H	3	do.	H	7
98	do.	CH ₃	3	do.	H	6
99	do.	H	3	do.	H	6
100	do.	H	5	3-SO ₃ H	6-SO ₃ H	8
101	$-NH(CH_2)_3NH-Z_2$	H	3	5-SO ₃ H	do.	8
102	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}NH-Z_1$	H	3	do.	H	7
103	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
104	do.	H	5	3-SO ₃ H	H	6
105	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}NH-Z_3$	H	3	5-SO ₃ H	H	7
106	do.	H	5	3-SO ₃ H	H	7
107	do.	CH ₃	3	5-SO ₃ H	H	6
108	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
109	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}NH-Z_2$	H	3	do.	do.	8
110	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ OH \end{array}}{CH}CH_2NH-Z_1$	H	3	do.	H	7
111	do.	CH ₃	3	do.	H	6
112	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
113	do.	H	5	3-SO ₃ H	do.	8
114	$-NHCH_2\underset{\begin{array}{c} \\ OH \end{array}}{CH}CH_2NH-Z_3$	H	3	5-SO ₃ H	H	7
115	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
116	do.	H	5	3-SO ₃ H	do.	8

TABLEAU 5 / suite

Ex.No.	Y_T	R_2	position de $-^*NR_2-$	R_1 (position)	R_3	position de $-NR_2-$
117	$-NHCH_2\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}CH_2NH-Z_2$	H	3	5-SO ₃ H	6-SO ₃ H	8
118		H	3	do.	do.	8
119		H	3	do.	do.	8
120	do.	H	5	3-SO ₃ H	do.	8
121		H	3	5-SO ₃ H	do.	8
122	do.	H	5	3-SO ₃ H	do.	8
123	do.	H	3	5-SO ₃ H	H	7
124	$-NH-\langle \text{benzene ring} \rangle-\text{SO}_2-X_T$	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
125	do.	H	3	do.	H	7
126	do.	CH ₃	3	do.	H	6
127	$-NH-\langle \text{benzene ring} \rangle-\text{SO}_2-X_T$	do.	3	do.	H	6
128	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
129	do.	H	3	do.	H	7
130	$-NH(CH_2)_3SO_2-X_T$	H	3	do.	H	7
131	do.	H	5	3-SO ₃ H	H	7
132	do.	H	3	5-SO ₃ H	H	6
133	do.	H	3	do.	6-SO ₃ H	8
134	do.	H	5	3-SO ₃ H	5-SO ₃ H	8

En procédant comme décrit aux exemples 1, 2, 52 et 53, on obtient les composés des exemples 1 à 134 sous forme de leurs sels de sodium. En changeant les conditions de réaction ou d'isolement ou en utilisant d'autres méthodes connues, il est possible de préparer les composés sous forme d'acides libres ou sous forme d'autres sels, ou même de sels mixtes qui contiennent un ou plusieurs des cations indiqués dans la description.

Comme déjà indiqué dans la description, les composés des exemples (et les acides libres et autres sels correspondants) qui contiennent un groupe pyrimidinyle répondant à la formule



sont obtenus sous forme d'un mélange de deux composés isomères, un composé dans lequel l'atome de fluor ou de chlore sur le cycle pyrimidine est en position 2 et le composé correspondant où l'atome de fluor ou de chlore est en position 6. Les mélanges obtenus de composés isomères peuvent être utilisés tels quels dans les procédés de teinture ou d'impression habituels, sans qu'il soit nécessaire d'isoler les isomères individuels.

Exemple d'application A:

On dissout 0,3 partie du composé de l'exemple 2 dans 100 parties d'eau déminéralisée et on ajoute 8 parties de sulfate de sodium calciné. On chauffe le bain de teinture à 50° et on y introduit 10 parties d'un tissu de coton blanchi. Au bout de 30 minutes à 50°, on introduit dans le bain 0,4 partie de carbonate de sodium calciné. Durant l'addition du carbonate de sodium, la température est maintenue à 50°. On chauffe ensuite le bain de teinture à 60° et on poursuit la teinture pendant encore 1 heure à 60°.

On rince ensuite le tissu teint à l'eau froide pendant 3 minutes puis à l'eau chaude pendant 3 minutes. On lave le tissu à l'ébullition pendant 15 minutes dans 500 parties d'eau déminéralisée en présence de 0,25 partie de savon de Marseille. Après rinçage à l'eau chaude pendant 3 minutes et essorage, on sèche le tissu dans une étuve à environ 70°. On obtient sur le coton une teinture de nuance

rubis présentant de bonnes solidités, en particulier des solidités élevées au mouillé, et résistante aux agents oxydants.

Exemple d'application B:

A un bain constitué de 100 parties d'eau déminéralisée et de 5 parties de sulfate de sodium calciné, on ajoute 10 parties d'un tissu de coton blanchi. On chauffe le bain à 50° en l'espace de 10 minutes et on ajoute 0,5 partie du composé de l'exemple 2. Au bout de 30 minutes à 50°, on ajoute une partie de carbonate de sodium calciné. On chauffe ensuite le bain de teinture à 60° et on poursuit la teinture à 60° pendant encore 45 minutes.

On rince ensuite le tissu à l'eau froide puis à l'eau chaude et on le lave à l'ébullition selon la méthode indiquée à l'exemple d'application A. Après rinçage et séchage, on obtient sur le coton une teinture de nuance rubis présentant des solidités identiques à celles indiquées à l'exemple d'application A.

On peut également utiliser les composés des exemples 1, 3-52, 54-69 et 78-134 ou leurs mélanges pour teindre le coton selon la méthode décrite à l'exemple d'application A ou B. Les teintures ainsi obtenues sur le coton sont d'une nuance rouge rubis à violette et présentent de bonnes solidités.

Exemple d'application C:

Dans un bain constitué de 1000 parties d'eau, de 20 parties de sulfate de sodium calciné, de 2,5 parties de carbonate de sodium calciné et de 1 partie du sel de sodium de l'acide 1-nitrobenzène-3-sulfonique, on ajoute 50 parties d'un tissu en coton mercerisé. On chauffe le bain à 40° et on ajoute ensuite 1 partie du composé de l'exemple 53. On élève la température à 98° en l'espace de 45 minutes, en ajoutant après 15 minutes de chauffage 20 parties de sulfate de sodium calciné et à nouveau 20 parties de sulfate de sodium calciné au bout de 15 minutes. A la fin de cette période, on ajoute 7,5 parties de carbonate de sodium calciné. On continue la teinture à l'ébullition pendant 45 à 60 minutes. On retire ensuite du bain le tissu teint, on le rince à l'eau chaude et on le lave à l'ébullition selon la méthode indiquée à l'exemple d'application A. Après rinçage et séchage, on obtient une teinture de nuance violette sur le coton qui présente de bonnes solidités.

Exemple d'application D:

Dans 2000 parties d'eau, on dissout 1 partie du composé de l'exemple 53. On ajoute 100 parties d'un tissu en coton et on élève la température du bain de teinture à 80° en l'espace de 10 minutes. On ajoute 100 parties de sulfate de sodium calciné et 20 parties de carbonate de sodium calciné en l'espace de 30 minutes. On continue la teinture pendant 1 heure à 80°. On rince ensuite le tissu à l'eau froide puis à l'eau chaude et on le lave à l'ébullition comme décrit à l'exemple d'application A. Après rinçage et séchage, on obtient sur le coton une teinture de nuance violette présentant de bonnes solidités.

On peut également utiliser les composés des exemples 70-77 ou leurs mélanges pour teindre le coton selon la méthode décrite aux exemples d'application C ou D. Les teintures obtenues sur le coton sont d'une nuance violette et présentent de bonnes solidités.

Exemple d'application E:

Selon les méthodes classiques d'impression, on applique sur un tissu en coton une pâte d'impression contenant, pour 1000 parties,

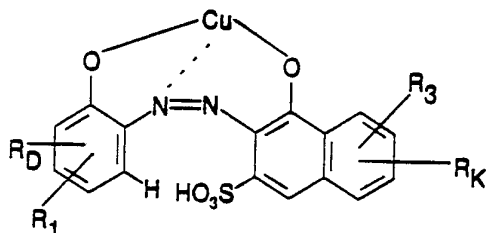
- 40 parties du composé de l'exemple 2,
- 100 parties d'urée,
- 350 parties d'eau,
- 500 parties d'un épaississant à base d'alginate de sodium à 4%, et
- 10 parties de bicarbonate de sodium.

On sèche le tissu imprimé et on fixe l'impression à la vapeur à 102-104° pendant 4 à 8 minutes. On rince ensuite le tissu à l'eau froide et à l'eau chaude, on le lave à l'ébullition (selon la méthode décrite à l'exemple d'application A) et on le sèche. On obtient ainsi une impression de nuance rubis présentant de bonnes solidités.

On peut également utiliser les composés des exemples 1 et 3-134 ou leurs mélanges pour imprimer le coton selon la méthode indiquée à l'exemple d'application E. Toutes les impressions obtenues sont d'une nuance rubis à violette présentant de bonnes solidités.

REVENDEICATIONS

1. Les complexes cuprifères 1:1 de formule I



I

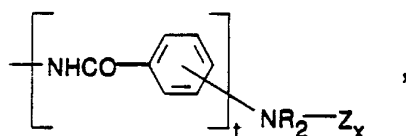
et leurs sels, et les mélanges de tels complexes ou de leurs sels,
formule dans laquelle

R_1 signifie l'hydrogène, un halogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , carboxy ou sulfo,

R_3 signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo,

R_D signifie l'hydrogène, un groupe sulfo ou un reste $-NR_2-Z_x$, et

R_K signifie l'hydrogène, un groupe sulfo ou un reste de formule



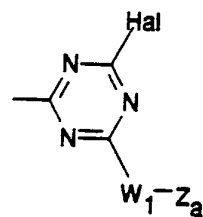
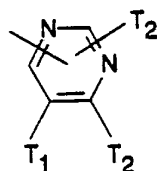
où

chaque R_2 signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ou hydroxy-alkyle en C_2-C_4 ,

t signifie 0 ou 1, et

chaque Z_x signifie indépendamment Z_a ou

Z_a signifie

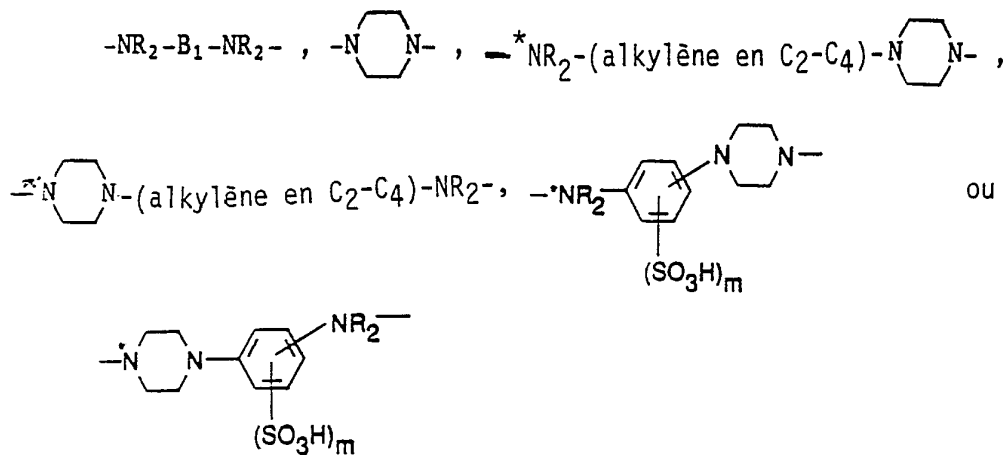


où

où T_1 signifie l'hydrogène, le chlore ou un groupe cyano et les deux symboles T_2 sont identiques et signifient chacun le fluor ou le chlore;

Hal signifie le fluor ou le chlore, et

W_1 signifie un reste de formule



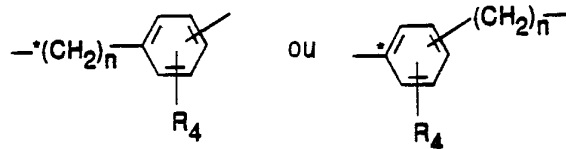
où

m signifie 0 ou 1 et l'atome d'azote marqué d'un astérisque est fixé à un atome de carbone du cycle triazinique,

B₁ signifie un groupe alkylène en C₂-C₆; un groupe

-(alkylène en C₂-C₃)-Q-(alkylène en C₂-C₃)- où Q signifie -O- ou -NR₂-;

un groupe alkylène en C₃-C₄ monosubstitué par un groupe hydroxy, ou un groupe de formule

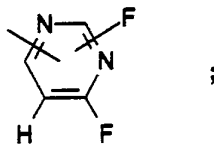


où

n signifie 0 ou un nombre entier de 1 à 4,

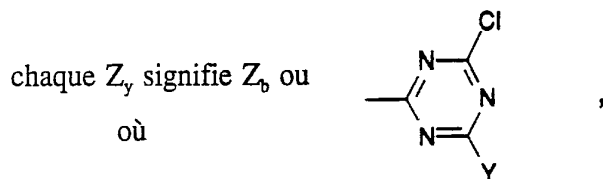
R₄ signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, carboxy ou sulfo et l'atome de carbone marqué d'un astérisque est fixé au groupe -NR₂- qui est lié à un atome de carbone du cycle triazinique,

au moins un des symboles R_D et R_K devant signifier un reste contenant Z_x dans lequel Z_a signifie



ou bien

R_D et R_K , lorsque R_1 signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo, signifient un reste $-NR_2-Z_y$, où les deux symboles Z_y sont identiques et



Y signifie un groupe amino éventuellement substitué, $-W_1-Z_b$ ou $-NR_2-W_2-SO_2-X$, où

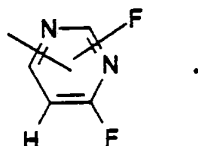
W_1 et R_2 sont tels que définis plus haut,

W_2 signifie un groupe aliphatique ou aromatique formant pont qui est éventuellement substitué ou un groupe aliphatique formant pont qui est interrompu par $-O-$ ou $-NR_2-$, et

X signifie $-CH=CH_2$ ou $-CH_2CH_2-T_x$ où T_x signifie un groupe hydroxy ou un groupe qui peut être scindé sous des conditions alcalines, et

Z_b signifie un groupe pyrimidinyle contenant un atome de fluor ou de chlore labile,

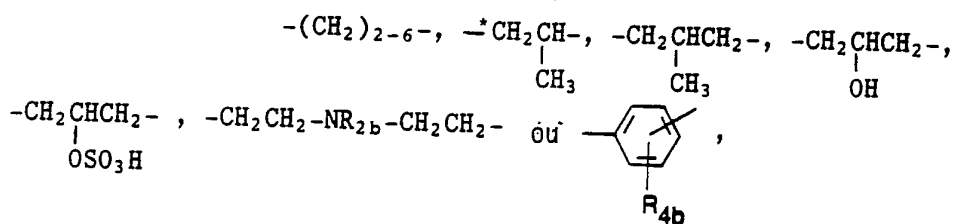
chaque symbole Z_b devant avoir une signification autre que



2. Un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_1 signifie l'hydrogène, le chlore ou un groupe méthyle, méthoxy, carboxy ou sulfo.

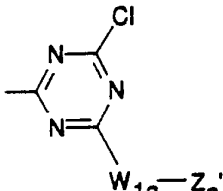
3. Un composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que chaque R_2 signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle ou 2-hydroxyéthyle.

4. Un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que W_2 signifie un groupe de formule

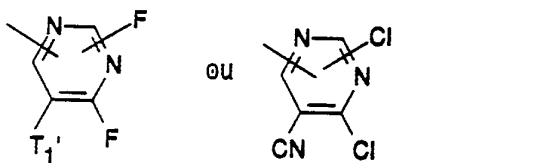


où le groupe phénylène est lié aux positions 1,3 ou 1,4, R_{4b} signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo et R_{2b} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle.

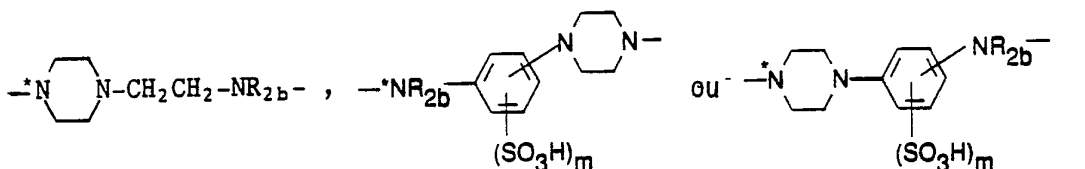
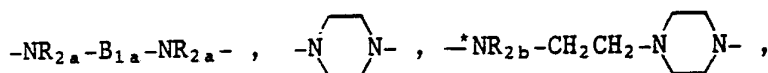
5. Un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,

caractérisé en ce que Z_x signifie Z_a' ou ,

où Z_a' signifie



où T_1' signifie l'hydrogène ou le chlore et W_{1a} signifie

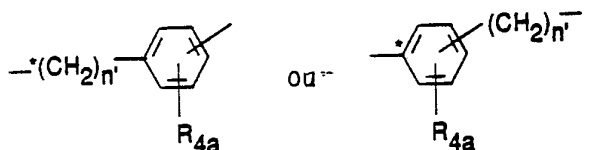


où

chaque R_{2a} signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle ou 2-hydroxyéthyle,

R_{2b} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle,

B_{1a} signifie un groupe alkylène en C_2-C_3 , un groupe alkylène en C_3-C_4 monosubstitué par un groupe hydroxy, ou un groupe de formule $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-NR_{2b}-CH_2CH_2-$,



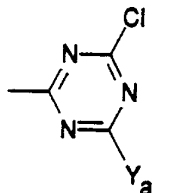
où

R_{4a} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle, méthoxy, carboxy ou sulfo, et

n' signifie 0 ou 1, et
 m signifie 0 ou 1, et l'atome de carbone marqué d'un astérisque est fixé à un atome de carbone du cycle triazinique.

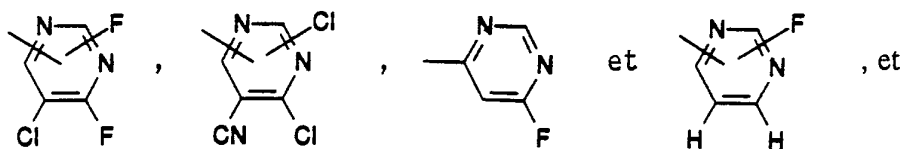
6. Un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,

caractérisé en ce que Z_y signifie Z_b' ou



où

Z_b' répond à l'une des formules



Y_a signifie $-NR_5R_6$, $-W_{1a}-Z_b'$ ou $-NR_{2a}-W_{2a}-SO_2-X_a$,

où

R_5 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ou alkyle en C_2-C_4 monosubstitué par un groupe hydroxy, cyano ou sulfo, et

R_6 signifie l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , alkyle en C_2-C_4 monosubstitué par un groupe hydroxy, cyano ou sulfo; un groupe phényle portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi le chlore et les groupes alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 et sulfo, ou un groupe (phényl)-alkyle en C_1-C_4 dont le cycle phényle porte éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi le chlore et les groupes alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 et sulfo, ou bien

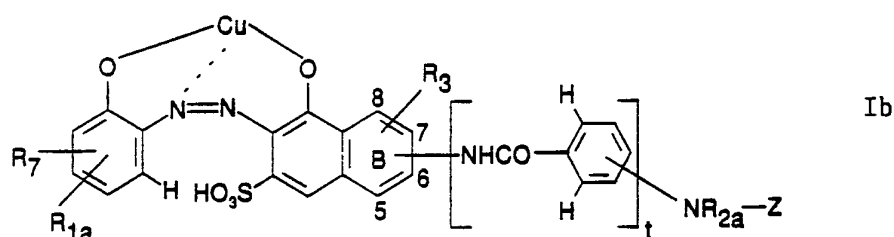
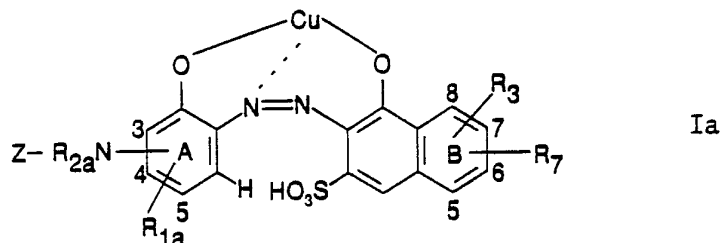
$-NR_5R_6$ signifie un groupe pipéridino ou morpholino,

W_{1a} et R_{2a} sont tels que définis à la revendication 5,

W_{2a} est tel que défini à la revendication 4, et

X_a signifie $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$.

7. Les complexes cuprifères 1:1 de formule Ia ou Ib

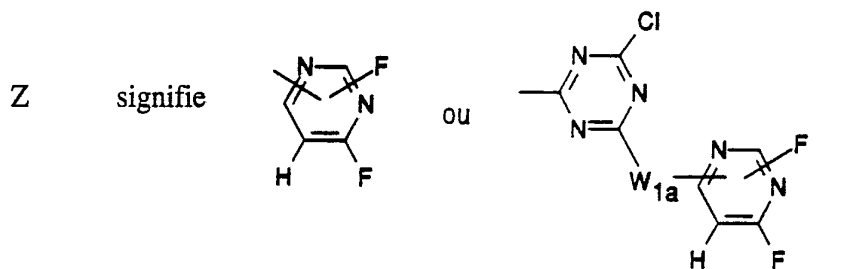


et leurs sels, et les mélanges de tels complexes ou de leurs sels,
formules dans lesquelles

R_{1a} signifie l'hydrogène, le chlore ou un groupe méthyle, méthoxy, carboxy
ou sulfo,

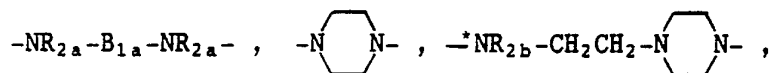
R_{2a} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle ou 2-hydroxyéthyle,
chaque R_3 et R_7 signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe sulfo,

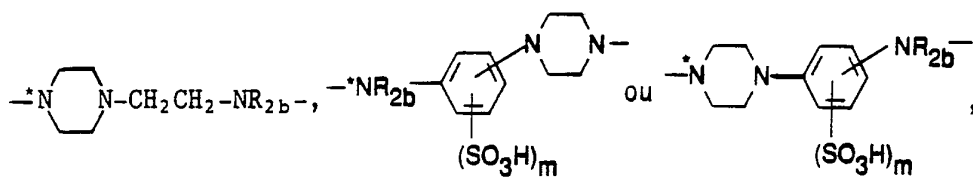
t signifie 0 ou 1, et



où

W_{1a} signifie un reste de formule



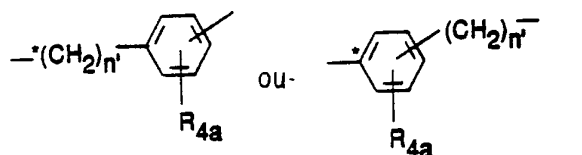


où

chaque R_{2a} signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle ou 2-hydroxyéthyle,

R_{2b} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle,

B_{1a} signifie un groupe alkylène en C_2-C_3 , un groupe alkylène en C_3-C_4 monosubstitué par un groupe hydroxy, ou un groupe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NR}_{2b}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$,



où

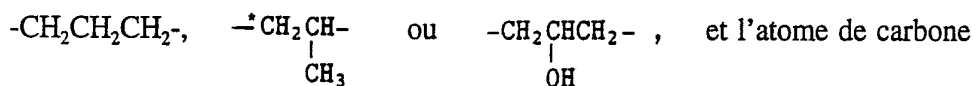
R_{4a} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle, méthoxy, carboxy ou sulfo, et

n' signifie 0 ou 1, et

m signifie 0 ou 1, et l'atome d'azote marqué d'un astérisque est fixé à un atome de carbone du cycle triazinique.

8. Un composé selon la revendication 7, caractérisé en ce que R_{1a} signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo et R_{2a} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle.

9. Un composé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que W_{1a} signifie $-\text{NH-B}_{1c}\text{-NH-}$ où B_{1c} signifie $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$,



marqué d'un astérisque est fixé au groupe $-\text{NH-}$ qui est lié à un atome de carbone du cycle triazinique.

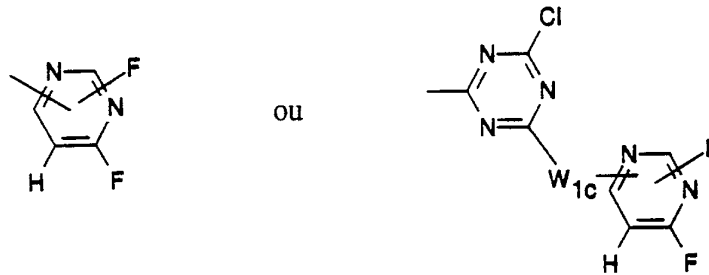
10. Un composé de formule Ia selon la revendication 7, caractérisé en ce que, dans le cycle B, l'un des symboles R_3 et R_7 signifie l'hydrogène et l'autre symbole signifie un groupe sulfo en position 6.

11. Les complexes cuprifères 1:1 de formule Ic

R_3 signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo, et
 t signifie 0 ou 1.

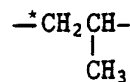
12. Un composé selon la revendication 11, caractérisé en ce que chaque R_{2b} signifie l'hydrogène.

13. Un composé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que les deux symboles Z_x sont identiques et signifient

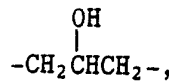


où

W_{1c} signifie $-NH-B_{1c}-NH-$ où B_{1c} signifie $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$,

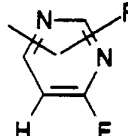


ou



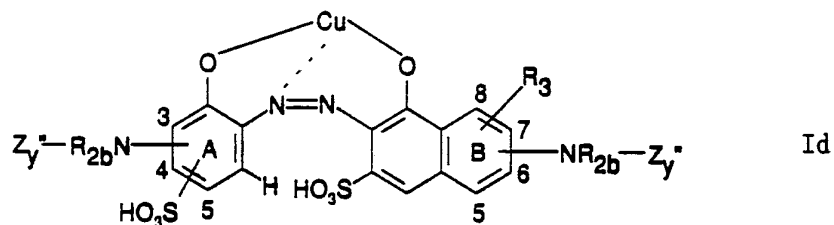
, où l'atome de carbone marqué d'un astérisque est fixé au groupe $-NH-$ qui est lié à un atome de carbone du cycle triazinique.

14. Un composé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les deux

symboles Z_x signifient , R_3 signifie

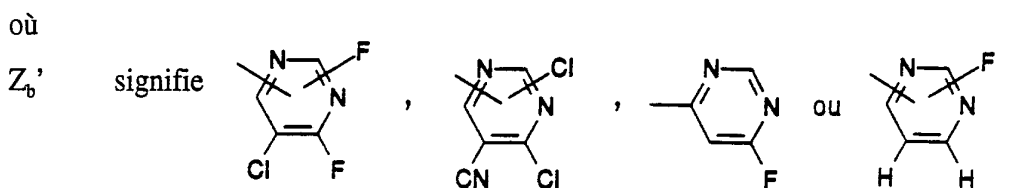
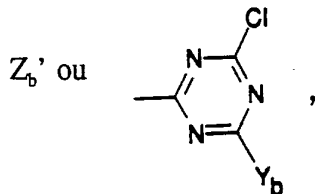
l'hydrogène, t signifie 0 et $-NR_{2b}-Z_x$ est situé en position 7 du cycle B.

15. Les complexes cuprifères 1:1 de formule Id



et leurs sels, et les mélanges de tels composés ou de leurs sels,
 formule dans laquelle

chaque R_{2b} signifie indépendamment l'hydrogène ou un groupe méthyle,
 R_3 signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo, et
 les deux symboles Z_y sont identiques et signifient



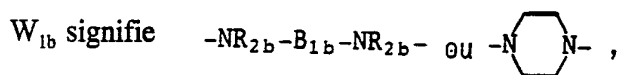
et Y_b signifie $-NR_{5a}R_a$, $-W_{1b}-Z_b'$ ou $-NR_{2b}-W_{2b}-SO_2-X_b$,
 où

R_{2b} et Z_b' sont tels que définis ci-dessus,

R_{5a} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle ou
 2-hydroxyéthyle, et

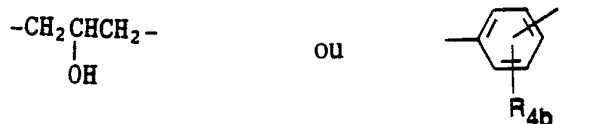
R_{6a} signifie l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, 2-hydroxyéthyle,
 ou phényle portant éventuellement 1 ou 2 substituants choisis parmi
 les groupes méthyle et sulfo, ou bien

$-NR_{5a}R_{6a}$ signifie un groupe morpholino,



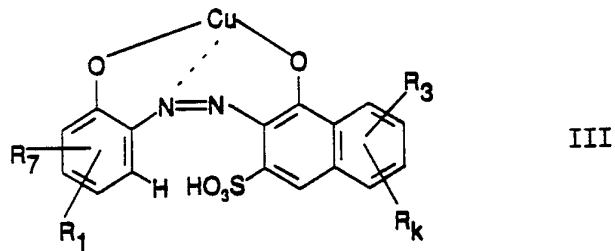
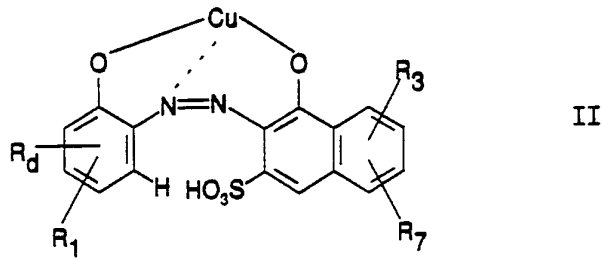
où

chaque symbole R_{2b} indépendamment est tel que défini ci-dessus, et
 B_{1b} signifie un groupe alkylène en C_2-C_3 , $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$,



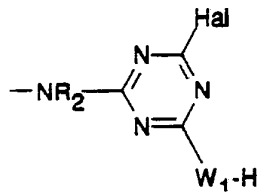
où R_{4b} signifie l'hydrogène ou un groupe sulfo,

(i) 1 mole d'un composé de formule II ou III,

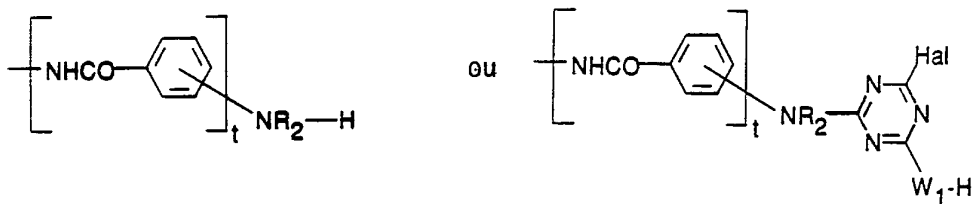


où

R_1 , R_3 et R_7 sont tels que définis à la revendication 1, R_d signifie $-NR_2-H$ ou



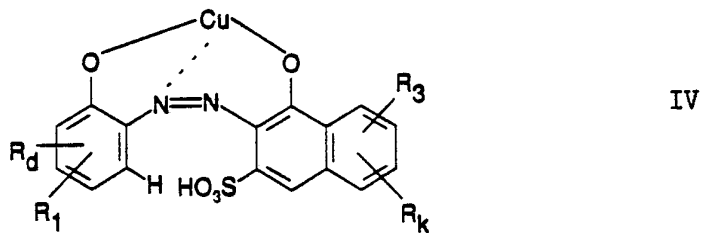
et R_k signifie



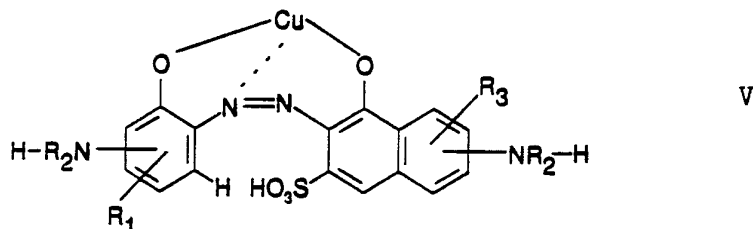
où R_2 , W_1 , Hal et t sont tels que définis à la revendication 1,

avec au moins 1 mole de 2,4,6-trifluoropyrimidine, ou

(ii) 1 mole d'un composé de formule IV



où R_1 , R_3 , R_d et R_k sont tels que définis ci-dessus, avec au moins 1 mole de 2,4,6-trifluoropyrimidine et au moins 1 mole d'un composé Z_a -Hal où Hal signifie le fluor ou le chlore et Z_a est tel que défini à la revendication 1, ou 1 mole d'un composé de formule V



où R_1 , R_2 et R_3 sont tels que définis à la revendication 1, avec au moins 2 moles d'un composé Z_y Hal où Z_y est tel que défini à la revendication 1 et Hal signifie le fluor ou le chlore.

19. L'utilisation des composés spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 17 et des mélanges de tels composés, comme colorants réactifs pour la teinture ou l'impression des substrats organiques contenant des groupes hydroxy ou de l'azote.

20. L'utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce que le substrat est la cellulose naturelle ou régénérée.

21. Les substrats organiques contenant des groupes hydroxy ou de l'azote, caractérisés en ce qu'ils ont été teints ou imprimés à l'aide d'un des composés spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 17, ou d'un mélange de tels composés.

22. Les matières constituées de cellulose naturelle ou régénérée, caractérisées en ce qu'elles ont été teintes ou imprimées à l'aide d'un des composés spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 17, ou d'un mélange de tels composés.