

1 9 7 4 4 9



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

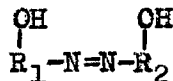
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES QUE
CONTIENEN METAL", a favor de la firma suiza, CIBA, S.A.,
de Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos azo
colorantes conteniendo metal, que llevan en engarce complejo,
un átomo de metal en dos moléculas de distintos o,o'-dioximo
noacolorantes, si se hace reaccionar medios que ceden metal
5. con mezclas de dos diferentes o,o'-dioximonoazocolorantes,
de los cuales uno contiene, además de grupos hidróxilo, como
únicos grupos ácidos que forman sales, uno hasta dos grupos
de amida de ácido sulfónico, correspondiendo el otro a la fór
mula general

10.



en la cual significan

R₁ y R₂ sendos restos mononucleares de la serie de los
benzoles, que contienen además del grupo hidroxii

15.

lo que se encuentra en posición-o con respecto al

197449



grupo azo, ningún otro substituyente que forma sales y que uno de los radicales R_1 o R_2 está substituido por un grupo nitro.

5. Los monoazocolorantes que en el presente procedimien-
to sirven como materia de partida, correspondientes a la fó-
mula arriba indicada, pueden obtenerse por copulación de un
o-oxidiazocompuesto de la serie de los bencoles, que contiene
grupos nitro, libre de ulteriores substituyentes que forman
sales, con un oxibenzol que copula en posición-o con respec-
to al grupo hidroxilo, el cual está igualmente libre de otros
10. substituyentes que forman sales. Al efecto puede efectuarse
la copulación según métodos, de suyo conocidos, de preferen-
cia en medio alcalino.

15. Resulta conveniente utilizar como o-oxidiazocompues-
tos, los diazocompuestos de tales nitro-o-oxiaminas de la
serie de los bencoles, cuyos núcleos bencénicos contienen,
además del grupo nitro, -hidroxilo, y -amino, aún ulteriores
substituyentes de la indole que no forman sales, como átomos
de halógeno (vg. cloro), grupos alquilo (vg. metilo), o, de
preferencia, grupos acilamino, particularmente tales con sólo
20. pocos átomos de carbono (vg. acetilamino).

- Como ejemplos de tales o-oxiaminas se mencionan: 4-,5-,
o 6-nitro-2-amino-1-oxibenzol, 4-metil-5-, 6-nitro-2-amino-1-
-oxibenzol, 4-cloro-5-, o 6-nitro-2-amino-1-oxibenzol y, par-
25. ticularmente, 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol, 4-nitro-
-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenzol, y 4.6-dinitro-2-amino-1-
-oxibenzol.

- Como componentes de copulación entran en considera-
ción, particularmente, tales oxibencoles que contienen en po-
30. sición-p con respecto al grupo hidroxilo, como substituyente,

197449



un grupo acilamino o, particularmente, un grupo alquilo (como metilo, butilo secundario, o amilo terciario). Como ejemplos de tales componentes de copulación se mencionan:

4-metil-1-oxibenzol, 4-isopropil-1-oxibenzol, 4-amilo-terc.-

5. -1-oxibenzol, 2.4-, o respectivamente, 3.4-dimetil-1-oxibenzol 4-acetilamino-3-metil- o respectivamente 3.5-dimetil-1-oxiben-
zol, 4-metil-2-acetilamino-1-oxibenzol, 4-acetilamino-1-oxi-
benzol.

10. Los o.o'-dioximonoazocolorantes que en el presente procedimiento sirven igualmente como materias de partida, que contienen uno hasta dos grupos de amida de ácido sulfóni-
co, pueden ser preparados, por ejemplo, por copulación de un o-oxidiazocompuesto de la serie de los benzoles, con un com-
puesto que copula en posición vecina a un grupo hidróxilo o,
15. respectivamente, con un grupo cetónico enolizable, determinan-
do al efecto las materias de partida de manera que, por lo me-
nos una, de las mismas, contiene un grupo de amida de ácido sulfónico, presentando ambas conjuntamente, no obstante, a lo sumo, dos grupos de amida de ácido sulfónico y, aparte de
20. éstos y de grupos hidroxilo, ningunos otros grupos ácidos que forman sales. Como particularmente valiosos se muestran los colorantes de esta índole que contienen un grupo de amida de ácido sulfónico único. De contener los colorantes dos grupos de amida de ácido sulfónico, puede estar presente, por ejem-
25. plo, uno en el radical del diazocomponente y el otro en el ra-
dical del componente de copulación.

30. Como o-oxidiazocompuestos para la preparación de los colorantes que contienen grupos de amida de ácido sulfónico entran en consideración, por ejemplo, los que han sido mencio-
nados más arriba en la obtención de los o.o'-dioximonoazocolo

197449



rantes libres de grupos de amida de ácido sulfónico. Se obtienen buenos resultados, asimismo, con diazocompuestos de aminas que contienen grupos de amida de ácido sulfónico, como por ejemplo, los diazocompuestos de la amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, de la amida de ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, o de la metilamida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico.

5.

A título de ejemplos de apropiados componentes de copulación de la indole indicada para la preparación de los o.o-dioximonoazocolorantes que contienen grupos de amida de ácido sulfónico, se mencionan:

10.

Compuestos con grupo hidroxilo fenólico, particularmente oxinaftalinas, como por ejemplo, la 1-acetilamino-7-oxinaftalina; compuestos que contienen un átomo de carbono, apto para la copulación, en un anillo heterocíclico, particularmente, pirazolonas, oxiquinolinas, o ácidos barbitúricos, como por ejemplo, la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, la 1-(3'-sulfacidamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona, la 1-(3'-N-metil-sulfacidamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona, la 1-

15.

-(3'-N-metil-sulfacidamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona, la 2.4-dioxiquinolina, la 5-cloro-8-oxiquinolina y el mismo ácido barbitúrico; finalmente también combinaciones que contienen un átomo de carbono apto para la copulación en una cadena abierta, particularmente derivados de ácido beta-cetocarboxílico, de preferencia, -arilidas, como por ejemplo, la anilida de ácido acetoacético.

20.

25.

La copulación de estas combinaciones con los o-oxidiazocompuestos que resultan utilizables para la preparación de los colorantes que contienen grupos de amida de ácido sulfónico, puede llevarse a cabo, según métodos usuales, de suyo

30.

197449



conocidos, por ejemplo en medio alcalino.

De ambas clases de los o.o'-dioximonoazocolorantes que sirven en el presente procedimiento como materias de partida, es conocido un número de representantes.

5. Las mezclas a metalizar de dos de tales colorantes, pueden obtenerse, no solo por mezclado de los diferentes colorantes, sino también, por ejemplo, de modo que se copulan 2 moles de uno de los anteriores o-oxidiazocompuestos que está exento de grupos de amida de ácido sulfónico, con
10. cada vez un mol. de dos distintos componentes de copulación, uno de los cuales está substituído por un radical de amida de ácido sulfónico.

Con en presente procedimiento entran en consideración como medios que desprenden metal, por ejemplo, medios que ceden cobalto, pero especialmente los que ceden cromo.

15. Al llevar a la práctica el procedimiento, es recomendable, en general, emplear sobre una mezcla de aproximadamente un mol. de cada uno de dos distintos colorantes, una cantidad, conteniendo aproximadamente una molécula-gramo de metal, de un medio que desprende metal y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido, hasta alcalino. A consecuencia de éllo resultan también particularmente bien apropiados para llevar a cabo el procedimiento, los compuestos metálicos que están estables en medio alcalino, como los cobalto-
20. y, de preferencia, cromocompuestos de ácidos o-oxicarboxílicos alifáticos, o aromáticos, que contienen el metal en enlace complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden indicarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, en
25. tanto que de los ácidos oxicarboxílicos aromáticos, han de man
- 30.

197449

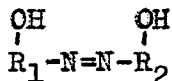


cionarse los de la serie de los benzoles, como el ácido 4-, 5-, o 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico y, ante todo, el ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico, no ulteriormente sustituido.

- 5. La transformación de los colorantes en los complejos compuestos metálicos se realiza, ventajosamente, en el calor, en abierto, o bajo presión, por ejemplo, a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en presencia de adiciones apropiadas, por ejemplo, en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, disolventes orgánicos, u otros medios que fomentan la formación de complejos.

Los colorantes, obtenibles conforme al procedimiento mencionado al principio, pueden obtenerse según una modificación de este procedimiento, asimismo, si se transponen un

- 15. o.o'-dioximonoazocolorante exento de metal con uno que contiene metal, el cual contenga por molécula de colorante, acaso un átomo de un metal en engarce complejo, determinando al efecto los dos o.o'-dioximonoazocolorantes, de modo que el uno contiene, aparte de grupos hidroxilo, como únicos grupos ácidos que forman sales, uno hasta dos grupos de amida de ácido sulfónico, mientras que el otro corresponde a la fórmula general



- 25. en la cual significan R_1 y R_2 sendos radicales mononucleares de la serie de los benzoles, que aparte del grupo hidroxilo que se encuentra en posición-o con respecto al grupo azo, no contienen ningún otro substituyente que forma sales, siendo uno de los radicales R_1 o R_2 substituido por un grupo nitro.

30.

197449



- Los compuestos metálicos, sirviendo en este procedimiento modificado como materia de partida, los cuales contienen por molécula de colorante un átomo de metal en engarce complejo, de o.o'-dioximonoazocolorantes, constituyen así
5. llamados complejos 1:1, que pueden ser preparados con arreglo a métodos de suyo conocidos, por ejemplo, por transposición de los monoazocolorantes exentos de metal que forman complejos, en medio ácido con un exceso de una sal de metal respectivo, por ejemplo, de una sal de cobalto, o de preferencia,
10. de una sal de cromo trivalente, como sulfato de cromo, o fluoruro de cromo, a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasan los 100°. Si se somete conforme a este método, los monoazocolorantes de la fórmula facilitada al principio, en la cual uno de los grupos HO está substituido por un grupo alcoxi, a la metalización desalquilizante, se llega a los mismos complejos 1:1 que según este procedimiento modificado sirven como materias de partida. Para la transposición de los colorantes exentos de metal en los complejos 1:1, resulta recomendable, en general, llevar a cabo
15. la metalización en presencia de disolventes orgánicos, por ejemplo, alcohol. En esta modificación, se utiliza, de preferencia, como colorante que contiene metal, el colorante que contiene el grupo de amida de ácido sulfónico. Esto ofrece ventaja, particularmente, si la metalización tiene lugar sin,
20. o con solamente una reducida adición de disolvente orgánico.
- 25.

La transposición de los complejos 1:1 metálicos, así obtenibles, con los colorantes exentos de metal, tiene lugar, convenientemente, en medio acuoso, neutro hasta ligeramente alcalino, a temperatura ordinaria o aumentada. En general, resulta recomendable, transponer juntamente cantidades

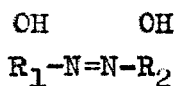
30.

197449



aproximadamente equivalentes del complejo 1:1 que contiene metal, y del colorante exento de metal, o bien utilizar un determinado exceso, que a lo sumo importa un 20 por ciento del colorante que contiene metal.

5. Los nuevos productos obtenibles conforme al procedimiento descrito al principio, y a la modificación del mismo, son compuestos metálicos que contienen en enlace complejo un átomo de metal en dos moléculas de distintos o.o'-dioximinoazocolorantes, uno de los cuales contiene, además de grupos hidroxilo, como únicos grupos ácidos que forman sales, uno hasta dos grupos de amida de ácido sulfónico, mientras que el otro corresponde a la fórmula general
- 10.



15. en la cual R_1 y R_2 significan sendos radicales mononucleares de la serie de los benzoles que, aparte del grupo hidroxilo que está en posición-o con respecto al grupo azo, ningún otro substituyente que forma sales, y uno de los radicales R_1 o R_2 está substituído por un grupo nitro.
20. Las mezclas de tales complejos mixtos que contienen metal, pueden prepararse con arreglo al procedimiento transcrito al principio, o respectivamente, la modificación del mismo, si se hace reaccionar simultáneamente medios que desprenden metal de la índole reseñada, con dos o varios de las mezclas de colorantes definidas al principio, simultáneamente, o respectivamente, transponiendo un complejo 1:1 que contiene metal con dos o varios colorantes libres de metal, o bien dos o varios complejos 1:1 que contienen metal, con un colorante exento de metal, en relaciones cuantitativas apropiadas.
- 25.
30. Los nuevos complejos mixtos que contienen metal, ob

197449



tenibles conforme al procedimiento anterior, son hidrosolubles, siendo solubles mejor que los complejos respectivos que por molécula de colorante contienen un átomo de metal en engarce complejo. Se prestan para tintura y estampación de las materias más variadas, pero, ante todo, para teñir materiales animales como seda, cuero y, particularmente, lana, pero asimismo para teñir y estampar fibras sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos. Ante todo, resultan adecuados para teñir en baño ligeramente ácido, de preferencia acético.

Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitarlo de modo alguno. Al efecto significan, en tanto que no se indica otra cosa, las partes, partes en peso, los por cientos, por cientos en peso, siendo indicadas las temperaturas en grados celsius.

EJEMPLO 1.

2.95 partes de sal sódica del colorante a base de 4-nitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 4-metil-1-oxibenzol, y 4.74 partes de sal sódica del colorante a base de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona, ambos colorantes en forma de una pasta húmeda (turtó de filtración), son amasadas en 300 partes de agua y mezcladas con 25 partes de una solución de cromosalicilato sódico-potásico con un contenido de cromo de un 2.6 por ciento. Después de la adición de 6 partes de aceite de ricino sulfonado, se hierve el conjunto durante tres horas bajo refrigeración de reflujo. Después de este lapso ha quedado terminada la metalización. El complejo es segregado por completo por acidulado con ácido acético, filtrado y el turtó de filtración es disuelto en 700 partes de agua y 8 partes

197449



de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento a 80°. De la solución se segrega el complejo por adición de cloruro sódico. El colorante hidrosoluble obtenido tiñe lana de baño ácido acético en matrices pardo anaranjados de buena solidez a la luz y lavado.

5.

La solución anterior del cromosalicilato sódico-potásico es obtenida por ebullición de 362 partes de una solución acuosa de sulfato crómico $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$ con un contenido de cromo de un 7.2 por ciento con 138 partes de ácido salicílico, por disolución del ácido cromosalicílico que se ha formado, por adición de 166 partes de solución de hidróxido sódico al 40 por ciento y la suficiente solución de hidróxido potásico al 37 por ciento, para que se vaya manifestando reacción alcalina a la fenolftaleína, y graduación mediante agua a 1.000 partes.

10.

15.

EJEMPLO 2.

2.11 partes de sal sódica del colorante a base de amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotado y 1-acetilamino-7-oxinaftalina, 2.37 partes de sal sódica del colorante a base de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona, y 4.08 partes de sal sódica del colorante a base de 4-nitro-terc.-1-oxibenzol, todos los colorantes en forma de una pasta húmeda (turtó de filtración), son amasadas en 300 partes de agua y después de la adición de 25 partes de una solución de cromosalicilato sódico-potásico, con un contenido de cromo de un 2.6 por ciento, así como 6 partes de aceite de ricino sulfonado, se calienta una hora bajo enfriamiento de reflujo, hasta la ebullición. La solución obtenida es concentrada por evaporación en el vacío. El complejo mixto, así obtenido, re

20.

25.

30.

197449



presenta un polvo oscuro, hidrosoluble, que tiñe la lana de baño ácido en matices pardos de buena solidez a la luz y al lavado.

En el Cuadro siguiente se relacionan ulteriores compuestos metálicos complejos de o.o'-dioxiazocolorantes, que pueden obtenerse conforme al procedimiento de arriba. En todos los casos constituye cromo el metal que forma complejos. En las columnas I y II están indicados los dos o.o'-dioximinoazocolorantes engarzados de modo complejo con cromo, y en la columna III los matices obtenibles al teñir 100 partes de lana con dos partes de dichos cromocompuestos de baño ácido acético.

I	II	III
4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-1-oxibenzol	4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona	pardo anaranjado
4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol → 4-acetilamino-1-oxibenzol	- id. -	pardo amarillento
4-nitro-5-acetilamino-2-amino-1-oxibenzol → 4-amino-terc.-1-oxibenzol	2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico → 1-fenil-3-metil-5-pirazolona	pardo anaranjado
4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-1-oxibenzol	2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico anilida de ácido acético	pardo amarillento
4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-1-oxibenzol	2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico → 2.4-dioxiquinolina	burdeos pardo
4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-1-oxibenzol	2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico → ácido barbitúrico	pardo rojo
4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-1-oxibenzol	2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico → 1-acetilamino-7-oxihaftalina	pardo oscuro negruzco

197449



	I	II	III
5.	4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-1-oxibenzol	2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico → 1-acetilamino-7-oxinaftalina	pardo negro
10.	4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol → 4-acetilamino-1-oxibenzol	- id -	verde aceituna negro
15.	4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-2-acetilamino-1-oxibenzol	- id -	pardo oscuro negro
	4.6-dinitro-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-2-acetilamino-1-oxibenzol	- id -	verde aceituna negro
	4-nitro-2-amino-1-oxibenzol → 4-metil-1-oxibenzol	6-nitro-2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico → 1-acetilamino-7-oxinaftalina	negro rojizo

EJEMPLO 3

20. 4.0 partes de sal Na del colorante a base de 4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 4-amino-terc.-1-oxibenzol y 3.95 partes de sal Na del colorante a base de 2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico diazotado y 1 fenil-3-metil-5-pirazolona, ambos colorantes en forma de una pasta húmeda (turtó de filtración), son amasadas en 300 partes de agua y llevadas a reacción con una solución de 3 partes de sulfato de cobalto cristalizado, 0.75 partes de ácido tártrico en 20 partes de agua y 3 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento durante una hora a 70-75°. El complejo mixto de cobalto, formado en esta operación, se segrega en parte en forma de cristales. Es totalmente segregado por adición de cloruro sódico, filtrado y secado. El colorante es un polvo pardo, que se disuelve en agua con un color pardo rojizo, en ácido sulfúrico concentrado, con color pardo anaranjado de buena solidez a la luz y al lavado.

197449



EJEMPLO 4.

- 5.9 partes de sal sódica del colorante a base de 4-nitro-2-amido-1-oxibenzol diazotado y 4-metil-1-oxibenzol son mezcladas con una solución de 80 partes de alcohol etílico y 60 partes de agua, siendo calentadas, después de adicionadas 4 partes de fluoruro de cromo, con un contenido de cromo de un 31 por ciento, así como 1 parte de ácido fórmico, en un recipiente cerrado, durante 8 horas, bajo agitación, a 120-125°. Seguidamente se separa por destilación el alcohol etílico y se filtra.
10. El complejo de cromo, así obtenido, contiene 1 átomo de cromo sobre un mol. de o.o'-dioxiazocolorante. El complejo es amasado con 9.20 partes de sal sódica del colorante a base de 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona en 500 partes de agua y mantenido, después de la adición de 5 partes de una solución de hidróxido sódico al 30 por ciento durante una hora a una temperatura de 70-75°. El complejo mixto pardo formado es totalmente segregado por acidulado mediante ácido acético, y filtrado. El turtó de filtración es disuelto en 700 partes de agua y 8 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento a 80°. De la solución es segregado el complejo por adición de cloruro sódico. El colorante hidrosoluble, así obtenido, tiñe la lana de baño acético en matices de un pardo anaranjado de buena solidez a la luz y al lavado.

25.

EJEMPLO 5.

- 4.74 partes de sal sódica del colorante a base de 2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico diazotado y 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona son calentadas a ebullición con 100 partes de agua, 3 partes de ácido fórmico, y 60 partes de una solución de formiato crómico, con un contenido de cromo
- 30.

197449



- de un 2 por ciento, siendo mantenidas durante aproximadamente 20 horas bajo enfriamiento de reflujo, a temperatura de ebullición. El cromocompuesto formado es segregado por adición de cloruro sódico y separado por filtración. El complejo de
5. cromo obtenido que contiene sobre una molécula de colorante un átomo de cromo, es mezclado con 3.4 partes de sal sódica del colorante a base de 4.6-dinitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 4-metil-1-oxibenzol, 200 partes de agua y 20 partes de solución de carbonato sódico al 10 por ciento, y hervido, se
10. seguidamente, durante más o menos 3 horas bajo enfriamiento de reflujo. El complejo mixto que se origina en esta operación es segregado por adición de cloruro sódico, y separado por filtración. El colorante secado y molido constituye un polvo pardo oscuro que se disuelve en el agua con un color pardo-rojizo y en ácido sulfúrico concentrado, con un color pardo anaranjado. El complejo mixto tiñe la lana de baño acético en matices pardo-rojizos, sólidos a la luz y al lavado.
15. Se obtiene un complejo mixto a base de cromo, de similares propiedades tintóreas por reacción del colorante a
20. base de 4.6-dinitro-2-amino-1-oxibenzol diazotado y 4-amilo-terciario-1-oxibenzol con el 1:1-cromocompuesto del colorante a base de 2-amino-1-oxibenzol-4-amida de ácido sulfónico diazotado y 1-(3'-sulfamido)-fenil-3-metil-5-pirazolona.

EJEMPLO 6.

25. 2 partes del colorante conteniendo cromo, obtenible según el Ejemplo 1, apartado 1, son disueltas en 4.000 partes de agua, adicionando 10 partes de sulfato sódico cristalizado, y se introduce en el baño tintóreo, así obtenido, 100 partes de lana bien humectada a 40-50°. Seguidamente se adicionan
30. 4 partes de ácido acético al 40 por ciento, impulsando dentro

197449



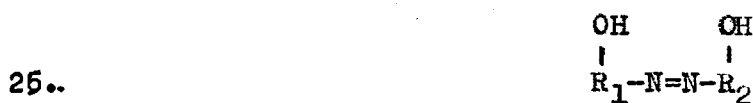
de media hora a ebullición, y se tiñe 3/4 de hora hirviendo. Finalmente se aclara la lana con agua fría y se seca. La lana queda teñida en matices de un pardo anaranjado de buena solidez a luz y lavado.

- 5. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes que la citada a título de ejemplo, empleando los tiempos, temperaturas y proporciones más adecuados a cada caso, por quedar todo ésto comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

- 10. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 55.771, de fecha 21 de abril de 1950, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

- 15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes que contienen metal, los cuales contienen un átomo de metal en engarce complejo a dos moléculas de distintos o.o'-dioxi monoazocolorantes, caracterizado porque se hace reaccionar medios que ceden metal con mezclas de dos diferentes o.o'-dioximonoazocolorantes, de los cuales uno contiene, además de grupos hidróxilo, como únicos grupos ácidos que forman sales, uno hasta dos grupos de amida de ácido sulfónico, y de los cuales el otro corresponde a la fórmula general



197449



en la cual significan

R_1 y R_2 sendos radicales mononucleares de la serie de los benzoles, que contienen, además del grupo hidroxilo que se encuentra en posición-o con respecto al grupo azo, ningún otro substituyente que forma sales, siendo uno de los radicales R_1 o R_2 substituído por un grupo nitro.

5.

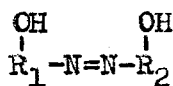
2ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes

conteniendo metal, que contienen un átomo de metal en engarce complejo a dos moléculas de distintos o.o'-dioximonoazocolorantes, caracterizado porque se hace reaccionar medios que ceden metal con mezclas de dos distintos o.o'-dioximonoazocolorantes, de los cuales uno contiene, aparte de grupos hidroxilo, como único grupo ácido que forma sales, un grupo de

10.

amida de ácido sulfónico, y de los cuales el otro corresponde a la fórmula general

15.



en la cual significan

R_1 y R_2 sendos radicales mononucleares de la serie de los benzoles, que contiene, además del grupo hidroxilo que está en posición-o con respecto al grupo azo, ningún substituyente ulterior que forma sales, siendo uno de los radicales R_1 o R_2 substituído por un grupo nitro.

20.

3ª.- Procedimiento según una de las Reivindicaciones

1ª y 2ª, caracterizado porque se elige como medio que cede metal, un medio que desprende cromo.

25.

4ª.- Procedimiento según la Reiv. de Pat. nº 3, caracte-

terizado porque se utiliza como medio que cede cromo, un cromocompuesto que contiene un ácido o-oxicarboxílico aromático,

30.

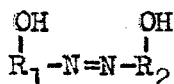
197449



de preferencia, el ácido 1-oxibenzol-2-carboxílico, en enlace complejo.

5. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se transpone la cantidad, conteniendo aproximadamente un átomo-gramo de metal que forma complejo, del medio que cede metal, con cada vez aproximadamente 1 mol. de los dos o.o'-dioximonoazocolorantes.

10. 6ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes que contienen metal, caracterizado porque se transponen entre sí un o.o'-dioximonoazocolorante exento de, y uno conteniendo metal, que por molécula de colorante contiene un átomo de metal en engarce complejo, a cuyo efecto se elige los dos o.o'-dioximonoazocolorantes de modo que el uno contiene, además de grupos hidroxilo, como únicos grupos ácidos que forman sales, uno hasta dos grupos de amida de ácido sulfónico, mientras que el otro corresponde a la fórmula general



20. en la cual R₁ y R₂ significan sendos radicales mononucleares de la serie de los benzoles que contienen, además del grupo hidroxilo que se encuentra en posición-o, con respecto al grupo azo, ningún substituyente ulterior que forma sales y uno de los radicales R₁ o R₂ está substituido por un grupo nitro.

25. 7ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se transpone entre sí un o.o'-dioximonoazocolorante exento de y uno conteniendo metal, que contiene por molécula de colorante un átomo de metal, en engarce complejo, a cuyo efecto se determina los dos o.o'-dioximonoazocolorantes, de manera que el uno contiene,

30.

197449



aparte de grupos hidroxilo, como único grupo ácido que forma sales, un grupo de amida de ácido sulfónico, mientras que el otro corresponde a la fórmula general,



en la cual R_1 y R_2 significan sendos radicales mononucleares de la serie de los benzoles, que contiene, además del grupo hidroxilo que está en posición-o con respecto al grupo azo, ningún substituyente ulterior que forma sales, y que uno de los radicales R_1 o R_2 está substituido por un grupo nitro.

10.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª u 7ª, caracterizado porque se elige como o.o'-dioximonoazocolorante que contiene metal, que contiene por molécula de colorante un átomo de metal en engarce complejo, el colorante que contiene grupos de amida de ácido sulfónico.

15.

9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª, 7ª u 8ª, caracterizado porque se determina como o.o'-dioximonoazocolorante conteniendo metal, un o.o'-dioximonoazocolorante que contiene cromo.

20.

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 6ª, 7ª 8ª u 9ª, caracterizado porque se transpone el o.o'-dioximonoazocolorante exento de metal, y el que contiene metal, de la indole caracterizada, uno con el otro, en la relación molecular aproximada de 1:1.

25.

11ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes que contienen metal.

30.

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

Madrid, a 16 de abril de 1951.-
 p.a. JAIME SERNA