



204856

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

204856

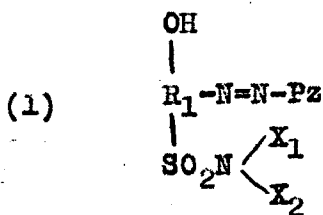
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES, CON TENIENDO METAL", a favor de la firma suiza, CIBA, Societé Anonyme, de Basilea (Suiza).

--

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos azocolorantes que contienen metal, si se hace reaccionar con monoazocolorantes que están exentos de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, y que corresponden a la fórmula general

5.



en la cual significan

10.

R_1 un radical de benzol enlazado al grupo azo en posición-o con respecto al grupo oxí,

Pz un radical 5-pirazolona que está enlazado en posición-4 al grupo azo,

X_2 hidrógeno, un radical alquilo, o juntamente con

15.

X_1 y -N- un radical heterocíclico, y



204856

X₁ un radical alquilo, -aralquilo, -cicloalquilo, o
-arilo,

medios que ceden cobalto, o cromo, de tal modo que se originan colorantes que contienen metal, los cuales contienen por molécula de monoazocolorante, menos que un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo.

5.

Los monoazocolorantes que sirven en el presente procedimiento como materia de partida, correspondiente a la fórmula arriba indicada, pueden ser obtenidos, si se copula o-oxidiazocompuestos de la serie de los bencoles exentos de grupos de ácido sulfónico y de grupos carboxilo, los cuales contienen un grupo de amida de ácido sulfónico, substituído, con 5-pirazolonas.

10.

Al efecto pueden ser utilizadas como 5-pirazolonas, aquellas que están substituídas en posición-1 y/o -3, o no substituídas. Como ejemplos se citan:

15.

la misma 5-pirazolona, 1-aril-5-pirazolonas, 3-metil-5-pirazolona, 1-alquil-3-metil-5-pirazolonas como la 1-metil-, la 1-n-propil-, la 1-n-butil-, la 1-n-hexil-, o la 1-n-octil-

20.

-3-metil-5-pirazolona; además 1-ciclohexil- o 1-aril-3-metil-5-pirazolonas como la 1-alfa-naftil-3-metil-5-pirazolona, pero, de preferencia, la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-o 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, amida de ácido 1-fenil-

25.

-3-metil-5-pirazolona-3'-o -4'-sulfónico, la 1-(3'-o 4'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-nitrofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4'-amilfenil-terciario)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'.5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2',5'-dibromofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, anilida de ácido 5-pirazolona-3-carboxílico,

30.

amida-, o metilamida de 'ácido 1-fenil-5-pirazolona-3-carboxi



204856

lico.

- Como o-oxidiazocompuestos de la serie de los bencoles que contienen un grupo de amida de ácido sulfónico, substituído, entran en consideración para la preparación de los colorantes que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, diazocompuestos de tales o-oxiaminas de la serie de los bencoles, cuyos núcleos bencénicos puedan contener, aparte del grupo amida de ácido sulfónico, -hidroxilo y -amino, aún ulteriores substituyentes, como átomos de halógeno, por ejemplo, cloro, grupos alquilo (por ejemplo, metilo), grupos alcoxi, (por ejemplo metoxi), grupos nitro, grupos -CO-alquilo (por ejemplo -CO-CH₃), grupos acilamino (por ejemplo acetilamino). Como particularmente valiosas se muestran la N-metil-amida de ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, N-fenil-amida de ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico y, particularmente N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-butil, la N-ciclohexil-, N-fenil-, N-etilfenil-, N-dietilamida-, o -pirrolidida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico, y las correspondientes amidas de ácido 2-amino-1-oxibenzol-5-sulfónico.

La copulación de los o-oxidiazocompuestos con las pirazolonas puede llevarse a cabo conforme a métodos usuales, de cuyo conocidos, por ejemplo, en medio ligeramente ácido hasta alcalino.

25. Monoazocolorantes, utilizables para el presente procedimiento, pueden prepararse, asimismo, con arreglo al procedimiento de la patente estadounidense 2.512.251, por copulación de uno de los o-oxidiazocompuestos, arriba citados, con arilhidrazonas de los ésteres formilacéticos.
30. Después de terminada la reacción de copulación, los co



204856

lorantes pueden ser separados para la metalización fácilmente de la mezcla de copulación, eventualmente después de adición de cloruro sódico, por filtración, puesto que son solamente poco hidrosolubles. Son empleados, convenientemente, como tortas de filtración sin secado intermedio para la metalización. En algunos casos resulta posible, asimismo, llevar a cabo la metalización sin segregado intermedio directamente en la mezcla de copulación.

5.

10.

Los monoazocolorantes obtenibles de acuerdo con las indicaciones anteriores, que sirven como materias de partida en el presente procedimiento, en parte son nuevos. En general, no resultan particularmente solubles en agua, tampoco como compuestos alcalinos. De todos modos resulta una parte de los mismos en esta forma aún bastante soluble, para poder ser teñidos de baños tintóreos que no requieren adición de ácidos, por ejemplo, según el procedimiento de cromado en un solo baño.

15.

20.

El tratamiento con los medios que ceden cobalto, o cromo, se efectúa, conforme al presente procedimiento, de manera que se origina un colorante conteniendo metal que, por molécula de colorante, contiene menos que un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo. Así es que conviene llevar a cabo la metalización con tales medios que desprenden cobalto, o cromo, y según tales métodos, que según la experiencia suministran compuestos metálicos complejos de dicha composición.

25.

En general es recomendable utilizar sobre una molécula de un colorante menos que un átomo de cobalto o cromo y/o efectuar la metalización en medios ligeramente ácido hasta alcalino. En consecuencia resultan también aquellos medios que ceden cobalto, o cromo, que son estables en medios alcalino, particularmente bien apropiados para llevar a cabo el procedimien

30.



204856

- to, como por ejemplo, tales cromocompuestos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos, o de preferencia, ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, que contienen el cromo en enlace complejo. Como ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos pueden citarse,
5. entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, mientras que se han de mencionar de los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos, por ejemplo, tales de la serie de los benzoles como ácido 4-, 5-, o 6-metil-1-oxibenzol-2-carboxílico y, ante todo, el ácido 1-
10. -oxibenzol-2-carboxílico, no substituído ulteriormente. Como medios que ceden cobalto contiene utilizar sales de cobalto sencillas como sulfato de cobalto o acetato de cobalto. Otros medios que desprenden metal, que los mencionados medios que ceden cobalto y cromo, también son adecuados para la preparación de los colorantes conteniendo metal según el invento,
15. siempre que estén en condiciones de ceder un metal que resulta apto para convertirse por copulación con monoazocolorantes en tales complejos que contienen menos que un átomo de metal por molécula de monoazocolorante.
20. La transformación de los colorantes en los cobalto- y cromo-compuestos complejos, se efectúa, 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
25. otros medios más que fomentan la formación de complejos.
- Una forma particular de realización del presente procedimiento se caracteriza porque se parte de mezclas de dos diferentes monoazocolorantes metalizables que corresponden ambos
30. a la definición general mencionada al principio, o de los cua

4 AGO



204856

les uno corresponde a la definición general citada al principio, siendo el otro un o,o'-dioximonoazocolorante libre de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo.

5. En esta forma de ejecución del procedimiento se lleva a cabo, desde luego, asimismo, el tratamiento con los medios que ceden metal, de modo que se van formando colorantes conteniendo metal, que contienen menos de un átomo de metal por molécula de monoazocolorante en enlace complejo.

10. Los colorantes conteniendo cobalto y cromo, obtenibles según el presente procedimiento, pueden prepararse, según una modificación de este procedimiento, asimismo, de manera que se transpone por molécula de colorante un átomo de compuestos de monoazocolorantes (complejos-1 : 1) conteniendo en enlace complejo cobalto, o cromo, con monoazocolorantes exentos de metal, determinando al efecto las materias de partida, de modo que el monoazocolorante exento de metal y el monoazocolorante conteniendo metal (complejo-1:1) están libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo y que, a lo menos, uno de los mismos corresponde a la fórmula general (1),
15. mientras que el otro es un o,o'-dioximonoazocolorante.

20. Las materias de partida pueden elegirse con este procedimiento modificado de modo que corresponden, o el monoazocolorante existente en el compuesto metálico complejo (complejo-1:1), o el colorante exento de metal, o ambos a la fórmula general (1).

25. Los complejos-1:1 conteniendo cobalto, o respectivamente cromo, que en el procedimiento modificado sirven de materias de partida, pueden prepararse con arreglo a los métodos usuales, de suyo conocidos, por ejemplo, de modo que se transpone los monoazocolorantes exentos de metal que forma
- 30.



204856

complejos, en medio ácido con un exceso de una sal metálica, como por ejemplo, fluoruro crómico o un sulfato de cromo a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que rebasan 100°C. Al efecto se puede partir de un o,o'-dioximonoazocolorante de la composición arriba indicada, o del correspondiente o-alcoxi-o'-oximonoazocolorante.

5.

La transposición de los complejos-1:1, así obtenibles con los colorantes exentos de metal, tiene lugar, convenientemente, por reacción en medio acuoso, neutro hasta alcalino, a temperatura ordinaria o aumentada.

10.

Con la finalidad de obtener, asimismo, según el procedimiento modificado, los complejos-1:2 que particularmente se distinguen por su buena solubilidad, en general es recomendable, transponer entre sí cantidades aproximadamente equimoleculares del colorante conteniendo metal (de complejo-1:1) y del colorante exento de metal.

15.

Otra forma de realización del presente procedimiento, consiste en el detalle que se lleva a aplicación mezclas de medios que ceden metal, por ejemplo, mezclas de medios que ceden cobalto y cromo.

20.

Los nuevos productos obtenibles conforme al presente procedimiento y su modificación, son cobalto-, o cromocompuestos que contienen dos monoazocolorantes en un tal complejo, en el cual la proporción del número de átomos de cobalto o de cromo en enlace complejo con respecto al número de las moléculas de monoazocolorante en enlace complejo con el cobalto o cromo, es menor que 1 : 1, pero importando, de preferencia, aproximadamente 1 : 2, y en el cual los dos monoazocolorantes existentes son o,o'-dioximonoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, de los cuales, por lo me

25.

30.



204856

nos, uno corresponde a la fórmula general (1). Particularmente valiosos son los cobalto- y cromocompuestos de esta índole que contienen dos monoazocolorantes que ambos corresponden a la fórmula general (1) y, ante todo, tales que contienen dos monoazocolorantes que presentan la misma composición.

5. Los nuevos colorantes conteniendo cobalto y cromo, son hidrosolubles y precisamente más bien solubles en agua que los colorantes de partida, exentos de metal, empleados para su preparación. Resultan apropiados para teñir y estampar las materias más diversas, pero ante todo, para el tñido de materiales animales como seda, cuero y, particularmente, lana, pero asimismo para la tintura y estampación de fibras sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos.
10. En contraposición con los cromocompuestos de colorantes que contienen grupos de ácido sulfónico, con los cuales se tiñe, convenientemente de baño intensamente ácido, por ejemplo, de baño ácido sulfúrico, resultan estos nuevos compuestos metálicos de monoazocolorantes exentos de grupos de ácido sulfónico adecuados, ante todo, para teñir de baño ligeramente alcalino, neutro hasta ligeramente ácido, de preferencia ácido acético. Las coloraciones de lana, así obtenibles, se distinguen por su uniformidad, muy buenas propiedades de solidez a la humedad y muy buena solidez a la luz.

15. Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar el invento, sin limitarlo de modo alguno. Al efecto significan las partes -si no se indica lo contrario-, partes en peso, los porcentajes por ciento en peso, estando indicadas las temperaturas en grados Celsius.

30. EJEMPLO 1.

20,2 partes de N-metil-amida de ácido 2-amino-1-oxiben



4 AG 5

204856

- zol-5-sulfónico son disueltas bajo adición de 4 partes de hidróxido sódico en 400 partes de agua. Después de adición de 34 partes de ácido clorhídrico al 30 por ciento se hace afluir, a una temperatura de 0 a 5°, una solución de 6,9
5. partes de nitrito sódico en 25 partes de agua. Después de terminada la diazotación es neutralizado el diazocompuesto, en parte precipitado en forma cristalina, por adición de carbonato sódico, y adicionado a una solución enfriada a base de 15,4 partes de 1-n-butil-3-metil-5-pirazolona, 4 partes
10. de hidróxido sódico, 13,6 partes de acetato sódico cristalizado, y 250 partes de agua. Después de terminada la copulación es segregado el colorante formado por adición de cloruro sódico y separado por filtración. Secado representa un polvo pardo que se disuelve en agua y en ácido sulfúrico concentrado con color naranja y que tñe la lana de baño ácido en matices amarillos que se van convirtiendo durante el cromado posterior en un anaranjado rojizo de buenas solideces a abatanado y luz. El colorante resulta apropiado, asimismo, para teñir con arreglo al procedimiento de cromado en un solo baño
15. 352, partes de este colorante son disueltas en 2000 partes de agua. Se adicionan 125 partes de una solución de cromosalicilato sódico con un contenido de cromo de un 2,6 por ciento. Al cabo de unas seis horas de hervir en el refrigerante de reflujo ha quedado terminado el cromado. Se segrega el complejo de cromo formado por adición de cloruro sódico,
20. se neutraliza con ácido acético y se filtra. Representa secado un polvo anaranjado rojizo que se disuelve en agua con anaranjado, en ácido sulfúrico, concentrado con un color amarillo verdoso y que tñe la lana, tanto de baño neutro como
25. acético en matices anaranjados integrales de buena solidez a
- 30.



204856

la humedad y muy buena solidez a la luz.

La solución de un verde oscuro de cromosalicilato sódico es obtenida por ebullición de 362 partes de una solución acuosa de sulfato crómico con un contenido en cromo de un 7.2 por ciento, con 138 partes de ácido salicílico, disolución del ácido cromosalicílico formado por adición de tanta solución de hidróxido sódico al 30 por ciento que existe marcada reacción fenolftaleína alcalina, y por graduación con agua a 1000 partes.

5.

10.

La 1-n-butyl-3-metil-5-pirazolona, empleada en el presente ejemplo, puede prepararse por ejemplo, del modo siguiente:

15.

En 700 partes de alcohol etílico son disueltas 210 partes de hidróxido sódico al 98 por ciento y se adiciona, bajo 46° , dos veces 168 partes de sulfato de hidracina al aproximadamente 99 por ciento bajo agitación. Al cabo de 30 minutos son adicionadas, alternando del mismo modo, 100 partes de hidróxido sódico al 98 por ciento y 168 partes de sulfato de hidracina y, seguidamente, otra vez 95 partes de hidróxido sódico al 98 por ciento y 168 partes de sulfato de hidracina. La masa, así obtenida, fácilmente agitable, es agitada en frío durante la noche y separada por aspiración del sulfato sódico formado; éste es lavado con 200 partes de alcohol etílico, el filtrado es unido con el alcohol de lavado y completado con alcohol a 1000 partes en volumen.

20.

25.

La solución, obtenida de este modo, es hervida con 137 partes de n-butyl-bromuro (aproximadamente 1 mol sobre 5 moles de hidracina) bajo buena agitación 18 horas en el reflujo y dejada enfriarse. Entonces se hace afluir a $10 - 20^{\circ}$, paulatinamente, bajo buena agitación, 500 partes de ácido sul

30.

204856



fúrico al 98 por ciento (5 moles) y se agita posteriormente durante una hora. El sulfato de hidracina, segregado como arena fina, es separado por aspiración y lavado con alcohol. Por concentración del filtrado es llevado fácilmente a cristalización el sulfato de n-butilhidracina y separado por filtración. Se obtienen agujas blancas que funden a 140 - 141°.

- 5.
10. Se masa 37,2 partes de sulfato de n-butilhidracina en 480 partes de agua de 30 a 40° y se adicionan 55 partes de acetato sódico cristalizado y 5 partes de ácido acético glacial. A esto se agregan 20,2 partes de amida de ácido acetoacético (obtenible conforme al ejemplo 7 de la Memoria de Patente americana -estadounidense- 2.152.132) y se sigue agitando unas cuantas horas a temperatura ambiente. La pirazolona formada va precipitándose paulatinamente. Es filtrada, lavada con agua, y secada en el vacío a 50°.
- 15.

EJEMPLO 2.

20. 10,1 partes de N-metil-amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico son disueltas a 60° en 50 partes de agua y 6,7 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento. Después de la adición de 3,45 partes de nitrito sódico se hace alfuir la solución paulatinamente en 100 partes de ácido l-n-clorhídrico a 0 - 5°. El diazocompuesto obtenido es separado por filtración e incorporado a 5 - 10° en una solución
25. de 8,9 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 50 partes de agua, 6,8 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, y 12 partes de acetato sódico cristalizado. La copulación transcurre muy rápidamente. El colorante formado es segregado por adición de poco cloruro sódico por completo, y separado por filtración.
- 30.

204856⁴ AGO



- La pasta de colorante separada por filtración es disuelta en 300 partes de agua y 6,7 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento y hervida después de la adición de 60 partes de una solución de cromosalicilato sódico
5. con un contenido de cromo de un 2,6 por ciento, durante 3 horas en reflujo. Después de este lapso está terminado el cromado. El colorante es segregado por adición de cloruro sódico, filtrado y secado. Representa un polvo pardo rojizo, hidrosoluble, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con
10. amarillo anaranjado y en solución de carbonato sódico con color rojo anaranjado y en solución de carbonato sódico con color rojo anaranjado y que tiñe la lana de baños neutro o ácido en matices anaranjados de muy buena solidez a la luz y al lavado.
15. Si se disuelve la pasta de colorante, obtenida del modo descrito en el primer párrafo, en 300 partes de agua y 13 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, entonces se obtiene, después de la adición de 150 partes de una solución de sulfato de cobalto con un contenido de cobalto
20. de un 1,3 por ciento y calentamiento durante media hora a 80 - 85^o, el cobaltocompuesto del colorante. Este complejo de cobalto es segregado por neutralización con ácido acético diluido, separado por filtración y secado. Representa un polvo pardo amarillento, hidrosoluble, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con amarillo,
25. en solución de carbonato sódico con color amarillo anaranjado y tiñe la lana de baño ligeramente alcalino, neutro o ácido en matices amarillo parduscos de buena solidez a lavado y luz.
30. Del mismo modo puede transponerse el colorante a base de N-metil-amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico dia



2 4856 AGOS

zotado, y 1-(4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona en un cromocobaltocompuesto, a cuyo efecto el cromocompuesto tiñe la lana en anaranjado, en cambio, el cobaltocompuesto en matices amarillos parduscos de buena solidez a lavado y luz.

5.

EJEMPLO 3.

26,4 partes de anilida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico son disueltas con 80 partes de ácido 2-n-clorhídrico y diazotadas a 0 - 5° con 6,9 partes de nitrito sódico. El diazocompuesto, difícilmente soluble, es separado por filtración e incorporado en una solución de 18,3 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en 100 partes de agua, 14 partes de solución de hidróxido sódico al 30 por ciento, y 3 partes de carbonato sódico a 0-5°. Una vez terminada la copulación se separa el colorante por filtración.

10.

15.

La pasta de colorante obtenida es transpuesta con arreglo al procedimiento descrito en el ejemplo 2, apartado 2, en el cromocompuesto. El complejo obtenido representa un polvo rojo anaranjado, hidrosoluble, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con amarillo anaranjado, en solución de carbonato sódico con color rojo, y que tiñe la lana de baño ligeramente alcalino, neutro o ácido en matices anaranjados de muy buena solidez al lavado y a la luz.

20.

25.

El cobaltocompuesto, obtenido según el procedimiento reseñado en el ejemplo 2º párrafo 3, del colorante arriba descrito, representa un polvo pardo, hidrosoluble, que se disuelve en ácido sulfúrico concentrado con color amarillo anaranjado, en solución de carbonato sódico con pardo anaranjado y que tiñe la lana de baño neutro o ácido en matices amarillo parduscos sólidos al lavado y a la luz.

30.

EJEMPLO 4.

En un baño tintóreo que contiene en 4000 partes de



204856

5. agua, 1 parte del colorante conteniendo cromo, obtenible según el ejemplo 1, párrafos 1 y 2, y 10 partes de sulfato sódico cristalizado, se introducen 100 partes de lana, bien humectada, a 40-50°; se adicionan 3 partes de ácido acético al 40 por ciento, apurando dentro de 1/2 hora a ebullición, y se tinte 3/4 de hora hirviendo. Finalmente es aclarada la lana con agua fría y secada. Se obtiene una coloración anaranjada integral de buena solidez a la humedad y a la luz.

10. Se llega al mismo resultado, asimismo, si no se adiciona al baño tintóreo ningún ácido acético.

15. La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, proporciones, temperaturas y tiempos más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

20. 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 70.771, de fecha 7 de agosto de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

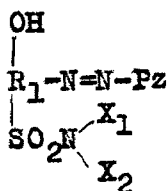
25. 1ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes, conteniendo metal, caracterizado porque se hace reaccionar con monoazocolorantes que están exentos de grupos de áci

204856



do sulfónico y -carboxilo y que corresponden a la fórmula general

5.



en la cual significan

R₁ un radical benzol enlazado al grupo azo en posición-o con respecto al grupo oxi,

10.

Pz un radical 5-pirazolona que está engarzado con el grupo azo en posición-4,

X₂ hidrógeno, un radical alquilo o, juntamente con X₁ y -N- un radical heterocíclico, y

X₁ un radical alquilo, -aralquilo, -cicloalquilo, o -arilo,

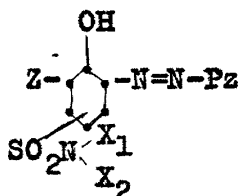
15.

medios que ceden cobalto, o cromo, de tal modo que se forman colorantes conteniendo metal, que por molécula de monoazocolorante contienen menos que un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo.

20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace reaccionar con monoazocolorantes que están exentos de grupos de ácido sulfónico y -carboxilo, y que corresponden a la fórmula general

25.



en la cual significan

Z un grupo -NO₂, o hidrógeno,

30.

Pz un radical 3-metil-5-pirazolona enlazado con el

204856



grupo azo en posición-4,

X₂ hidrógeno, un radical alquilo o, juntamente con X₁ y -N-, un radical heterocíclico, y

X₁ un radical alquilo, -cicloalquilo, -aralquilo, o -arilo,

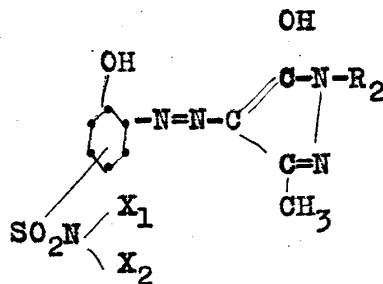
5.

medios que ceden cobalto, o cromo, de tal modo que se van originando azocolorantes conteniendo metal que contienen, por molécula de monoazocolorante, menos que un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo.

10.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se hace reaccionar con monoazocolorantes que están exentos de grupos de ácido sulfónico y -carboxilo y que corresponden a la fórmula general

15.



20.

en la cual significan

R₂ un radical alquilo, o -arilo,

X₁ un radical alquilo, -cicloalquilo, o -arilo, y

X₂ hidrógeno, un radical alquilo, o juntamente con X₁ y -N- un radical heterocíclico,

25.

medios que ceden cobalto, o cromo, de modo que se van formando azocolorantes conteniendo metal, que por molécula de monoazocolorante contienen menos que un átomo de cobalto o cromo, en enlace complejo.

30.

4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza menos que



2048564A

un átomo de cobalto, o cromo, por molécula de monoazocolorante.

5. 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1ª a 4ª, caracterizado porque se emplean cromocompuestos que contienen en enlace complejo un 'ácido o-oxi carboxílico aromático, de preferencia ácido salicílico, como medios que ceden cromo.
10. 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1 - 5, caracterizado porque se parte de mezclas de dos o,o'-dioximonoazocolorantes distintos, exentos de grupos de ácido sulfónico y -carboxilo, uno de los cuales, a lo menos, presenta la composición indicada en una de las reivindicaciones de patente 1 - 3.
15. 7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1 - 5, caracterizado porque se parte de mezclas de diferentes monoazocolorantes metalizables que todos presentan la composición indicada en una de las reivindicaciones 1 - 3.
20. 8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 - 3, y 6 - 7, caracterizado porque se transpone un cobalto- o cromocompuesto de un monoazocolorante que contiene en enlace complejo por molécula de colorante un átomo de cobalto, o respectivamente, de cromo, con un monoazocolorante exento de metal, a cuyo efecto se determina el monoazocolorante conteniendo metal y el que está exento de metal, de modo que uno
25. de los mismos, presenta la composición indicada en una de las reivindicaciones 1 - 3, mientras que el otro es un o,o'-dioxi monoazocolorante exento de grupos de ácido sulfónico y -carboxilo.
30. 9ª.- Procedimiento para la preparación de azocoloran-



tes, conteniendo metal.

204856

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

5.

Madrid, a de 4 AGO. 1952 de 1952.-

JAME ISERN MIRALLES