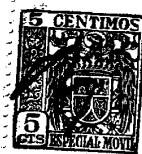


206891



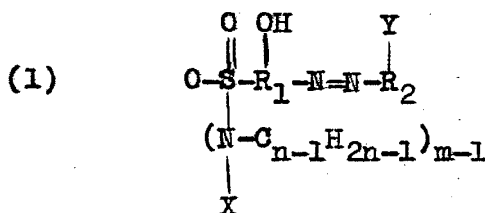
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

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

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se llega a valiosos nuevos azocolorantes, conteniendo metal, si se hace reaccionar con monoazocolorantes que contienen ningún grupo de ácido sulfónico, pero, a lo menos, un grupo carboxilo que no está enlazado en posición vecina a un grupo oxi, $-NH_2$, o grupo azo, y que corresponden a la fórmula general



10.

en la cual significan

Y un grupo amino o un grupo oxi,

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

15.

Y el radical de un azocomponente, enlazado con el grupo

R₂ azo en posición vecina al grupo Y,



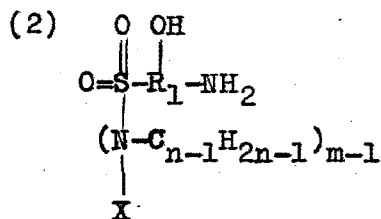
206891

n un número entero en el valor de, a lo sumo 7,
 m un número entero en el valor de, a lo sumo 2, y
 X un radical arilo, a cuyo efecto uno de los radicales
 X y R₂ contiene un grupo carboxilo,

5. medios que ceden metal, de preferencia cromo, o cobalto.

Los monoazocolorantes correspondientes a la fórmula
 arriba indicada, que en el presente procedimiento sirven como
 materias de partida, en parte son conocidos. Pueden ser obteni
 dos por copulación de un azocomponente que copula en posición
 vecina a un grupo amino o grupo oxi, el cual está libre de gru
 pos de ácido sulfónico, con aminas diazotadas, libres de grupos
 de ácido sulfónico, de la fórmula

10.



15.

que contienen en el radical X un grupo carboxilo que no se en
 cuentra en posición vecina a un grupo oxi o grupo amino, o por
 copulación de un azocomponente que puede copularse en posición
 vecina a un grupo oxi o grupo amino, libre de grupos de ácido
 sulfónico, conteniendo un grupo carboxilo, que no se encuentra
 en posición vecina a un grupo oxi o grupo amino, con aminas de
 la fórmula (2), diazotadas, libres de grupos de ácido sulfónico
 y grupos carboxilo, a cuyo efecto el significado de los diver
 sos símbolos R₁, n, m, y X, resulta de la fórmula (1), ya expli
 cada.

20.

25.

El radical de benzol R₁ de estas aminas puede estar en
 lazado con el grupo amino en posición-2, con el grupo oxi en po
 sición-1, y con el grupo -SO₂- en posición-4 o -5; puede conte
 ner ulteriores substituyentes de índole que no forman sales, co

30.

206891



mo, por ejemplo, un grupo alquilo, alcoxi, o acilamino, un átomo de halógeno, o un grupo nitro. El radical arilo X, puede ser, por ejemplo, un radical de naftalina, o de preferencia, de benzol, que además del grupo carboxilo, eventualmente existente, puede

5.

contener eventualmente asimismo, ulteriores substituyentes, como un grupo alquilo (vg. metilo), un grupo metoxi, un átomo de cloro, y similares.

Como aminas de la fórmula (2) se citan:

10.

N-2'naftilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfon-3'-carboxílico, fenilamida del ácido 2-amino-1-oxi-6-clorobenzol-4-sulfon-2'-carboxílico, fenilamida del ácido 2-amino-1-oxi-6-nitrobenzol-4-sulfon-2'-carboxílico, fenilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- o -5-sulfon-2'-, -3'- o -4'-carboxílico, fenilamida del ácido 2-amino-1-oxibenzol-4- o -5-sulfónico, 3-amino-4-oxidifenilsulfona.

15.

Como azocomponentes entran en consideración para la preparación de los monoazocolorantes, que en el presente procedimiento sirven como materias de partida, aminocompuestos o, de preferencia, oxicompuestos que pueden copular en posición vecina a un grupo amino, o respectivamente, grupo oxi. Como aminocompuestos de esta índole han de mencionarse, a título de ejemplo, naftalinas. Por los oxicompuestos han de entenderse, tanto oxicompuestos aromáticos, como asimismo, compuestos que deben su aptitud para la copulación a un grupo cetometileno. Estos últimos pueden

20.

25.

contener el grupo cetometileno, o en una cadena abierta, o en un anillo heterocíclico.

Como oxicompuestos de la índole indicada se mencionan:

a).- Compuestos libres de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, oxibenzoles p-substituidos, como 4-metil-,

30.

3,4-dimetil-, 4-amil-terc., o 4-acetilamino-1-oxibenzol, 4-metil-



206891

-2-acetilamino-1-oxibenzol.

Dioxibenzoles como resorcina, oxinaftalinas como 2-oxinaftalina, 2,6-dioxinaftalina, 2-oxi-6-bromo- o -6-metoxinaftalina, 1-oxi-4-metilnaftalina.

5. 1-oxi-5-clornaftalina, 1-oxi-5,8-dicloronaftalina, además 1-acilamino-7-oxinaftalinas como 1-acetilamino-, 1-n-butirilamino- o 1-benzoilamino-7-oxinaftalina.

10. Pirazolonas como 3-metil-5-pirazolona, 1-n-butiril-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 1-(2', 3', o 4'-cloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona, amida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, N-metil-, -etil-, isopropil-, o -butilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, N-2', -3', o -4'-clorofenilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, N-fenil- o -tolilamida del ácido 5-pirazolon-3-carboxílico, amida del ácido 1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico, ácidos barbitúricos como el propio ácido barbitúrico, dioxiquinolininas como la 2,4-dioxiquinolina, ésteres o amidas del ácido acilacético como amida del ácido acetoacético, N-metil-, -butil-, o -fenilamida del ácido acetoacético, N-metil-, -butil-, o -fenilamida del ácido acetoacético, N-dimetilamida del ácido acetoacético, N-2', -3', o -4'-clorofenilamida del ácido acetoacético, amida del ácido benzoilacético, fenilamida del ácido benzoilacético, además

15. b) compuestos conteniendo grupos carboxilo, como 1-monosuccinilamino-7-oxinaftalina, 1-ftaloilamino-7-oxinaftalina, ácido pirazolon-3-carboxílico, ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-2'-3', o -4'-carboxílico.

20. Solamente entran en consideración compuestos de la índole citada en último lugar, es decir, azocomponentes conteniendo grupo carboxilo, si el diazocompuesto utilizado contiene ningún grupo carboxilo.

25. La diazotación de las aminas de la fórmula (2) puede efect

206891



tuarse de modo usual, por ejemplo, con ayuda de nitrito sódico y ácido clorhídrico. La copulación de los diazocompuestos, así obtenidos con los azocomponentes mencionados, puede tener lugar, asimismo, de modo usual, por ejemplo, en medio ácido hasta neutro, si son utilizados azocompuestos que copulan en posición vecina a un grupo amino y, de preferencia, en medio alcalino, con utilización de oxicompuestos como azocomponentes.

5.

Una vez terminada la reacción de copulación pueden separarse los colorantes fácilmente de la mezcla de copulación por filtración, ya que, en general, son poco hidrosolubles.

10.

Como medios que ceden metal, entran en cuenta, por ejemplo, medios que ceden manganeso, hierro, cobre, aluminio, o níquel, pero ante todo, cobalto y cromo.

15.

Los compuestos metálicos obtenibles pueden contener, sobre una o dos moléculas de monoazocolorante, 1 átomo de metal. Con empleo de cobre y níquel como medios que ceden metal se originan, por ejemplo, de preferencia, compuestos que contienen, por molécula de monoazocolorante, 1 átomo de metal, mientras que con empleo de cobalto y cromo resultan fácilmente accesibles y valiosos, particularmente los tipos 1:2.

20.

El tratamiento con los medios que ceden cromo y cobalto, se lleva a cabo, según el presente invento, de preferencia, de manera que se van formando azocolorantes conteniendo cobalto o cromo que contienen un átomo de cobalto, o cromo, en enlace complejo a dos moléculas de monoazocolorante. Para esta finalidad es recomendable, generalmente, utilizar sobre 2 moles de un colorante correspondiente a la fórmula general (1), o una mezcla de aproximadamente 1 mol de cada uno de dos distintos colorantes, de los cuales, a lo menos uno, corresponde a la fórmula general (1), una cantidad conteniendo aproximadamente un átomo-gramo de un medio

25.

30.



206891

- que cede metal y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por tanto, resultan por ejemplo también los compuestos metálicos estables en medio alcalino, particularmente bien apropiados para llevar a cabo el procedimiento, como, por ejemplo, compuestos de cobalto y, particularmente, de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos alifáticos, o compuestos de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el metal en engarce complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden indicarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, mientras que se han de mencionar de los ácidos oxicarboxílicos aromáticos, 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 substituído. Pero, como medios que ceden cobalto, entran en consideración también sales sencillas del cobalto bivalente, como sulfato de cobalto, acetato de cobalto, o formiato de cobalto, eventualmente, asimismo hidróxido de cobalto. La conversión de los colorantes en los compuestos de metal complejos se efectúa con ventaja en el calor, en envase abierto o bajo presión, por ejemplo, a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en presencia de adiciones adecuadas, por ejemplo, en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos, u otros medios que fomentan la formación de complejos.
5. que cede metal y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por tanto, resultan por ejemplo también los compuestos metálicos estables en medio alcalino, particularmente bien apropiados para llevar a cabo el procedimiento, como, por ejemplo, compuestos de cobalto y, particularmente, de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos alifáticos, o compuestos de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el metal en engarce complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden indicarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, mientras que se han de mencionar de los ácidos oxicarboxílicos aromáticos, 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 substituído. Pero, como medios que ceden cobalto, entran en consideración también sales sencillas del cobalto bivalente, como sulfato de cobalto, acetato de cobalto, o formiato de cobalto, eventualmente, asimismo hidróxido de cobalto. La conversión de los colorantes en los compuestos de metal complejos se efectúa con ventaja en el calor, en envase abierto o bajo presión, por ejemplo, a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en presencia de adiciones adecuadas, por ejemplo, en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos, u otros medios que fomentan la formación de complejos.
10. que cede metal y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por tanto, resultan por ejemplo también los compuestos metálicos estables en medio alcalino, particularmente bien apropiados para llevar a cabo el procedimiento, como, por ejemplo, compuestos de cobalto y, particularmente, de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos alifáticos, o compuestos de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el metal en engarce complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden indicarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, mientras que se han de mencionar de los ácidos oxicarboxílicos aromáticos, 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 substituído. Pero, como medios que ceden cobalto, entran en consideración también sales sencillas del cobalto bivalente, como sulfato de cobalto, acetato de cobalto, o formiato de cobalto, eventualmente, asimismo hidróxido de cobalto. La conversión de los colorantes en los compuestos de metal complejos se efectúa con ventaja en el calor, en envase abierto o bajo presión, por ejemplo, a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en presencia de adiciones adecuadas, por ejemplo, en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos, u otros medios que fomentan la formación de complejos.
15. que cede metal y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por tanto, resultan por ejemplo también los compuestos metálicos estables en medio alcalino, particularmente bien apropiados para llevar a cabo el procedimiento, como, por ejemplo, compuestos de cobalto y, particularmente, de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos alifáticos, o compuestos de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el metal en engarce complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden indicarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, mientras que se han de mencionar de los ácidos oxicarboxílicos aromáticos, 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 substituído. Pero, como medios que ceden cobalto, entran en consideración también sales sencillas del cobalto bivalente, como sulfato de cobalto, acetato de cobalto, o formiato de cobalto, eventualmente, asimismo hidróxido de cobalto. La conversión de los colorantes en los compuestos de metal complejos se efectúa con ventaja en el calor, en envase abierto o bajo presión, por ejemplo, a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en presencia de adiciones adecuadas, por ejemplo, en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos, u otros medios que fomentan la formación de complejos.
20. que cede metal y/o llevar a cabo la metalización en medio ligeramente ácido hasta alcalino. Por tanto, resultan por ejemplo también los compuestos metálicos estables en medio alcalino, particularmente bien apropiados para llevar a cabo el procedimiento, como, por ejemplo, compuestos de cobalto y, particularmente, de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos alifáticos, o compuestos de cromo de ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos que contienen el metal en engarce complejo. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos pueden indicarse, entre otros, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico y, particularmente, ácido tártrico, mientras que se han de mencionar de los ácidos oxicarboxílicos aromáticos, 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 substituído. Pero, como medios que ceden cobalto, entran en consideración también sales sencillas del cobalto bivalente, como sulfato de cobalto, acetato de cobalto, o formiato de cobalto, eventualmente, asimismo hidróxido de cobalto. La conversión de los colorantes en los compuestos de metal complejos se efectúa con ventaja en el calor, en envase abierto o bajo presión, por ejemplo, a temperatura de ebullición de la mezcla reaccional, eventualmente en presencia de adiciones adecuadas, por ejemplo, en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos, u otros medios que fomentan la formación de complejos.
25. A la metalización que acaba de dilucidarse puede ser sometido, por ejemplo, un colorante homogéneo de la fórmula (1). Pero resulta posible y, en muchos casos ventajoso, (por ejemplo, asimismo, para el logro de tonos de coloración variados), metalizar del modo respectivo, una mezcla de los diferentes de tales colorantes, o una mezcla que consiste en un colorante de la fórmula
30. A la metalización que acaba de dilucidarse puede ser sometido, por ejemplo, un colorante homogéneo de la fórmula (1). Pero resulta posible y, en muchos casos ventajoso, (por ejemplo, asimismo, para el logro de tonos de coloración variados), metalizar del modo respectivo, una mezcla de los diferentes de tales colorantes, o una mezcla que consiste en un colorante de la fórmula



206891

mula (1) y otro, o,o'-dioximonoazocolorante libre de grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo.

5. Los compuestos de cobalto o de cromo, así obtenibles, contienen dos moléculas de monoazocolorante en enlace complejo, con un átomo de cobalto o cromo, debiendo, a lo menos una de las moléculas de monoazocolorante, corresponder a la fórmula (1). Particularmente valiosos son los compuestos de cobalto y de cromo de esta índole que contienen dos monoazocolorantes de la fórmula (1), que presentan la misma composición, ante todo, tales que
10. contienen monoazocolorantes de la fórmula (1), en los cuales n está igual a 1, y m igual a 2.

15. Los nuevos compuestos de cobalto y de cromo son hidrosolubles y precisamente más bien solubles que las materias de partida empleadas para su preparación. Se prestan para teñir diversas materias, como masas plásticas, resinas, ceras, lacas y similares, de preferencia para el teñido y estampado de materias sintéticas a base de superpoliamidas y superpoliuretanos y, ante todo, para teñir y estampar materiales animales como seda, cuero y, particularmente, lana. Resultan apropiados para la tintura de baño ligeramente alcalino o neutro y, ante todo, de baño ligeramente ácido, que presenta, por ejemplo, acidez acética.
- 20.

Las coloraciones obtenibles de este modo, se distinguen por una buena uniformidad, buenas propiedades de solidez a la humedad, y muy buena solidez a la luz.

25. Los siguientes ejemplos sirven para dilucidar la invención, sin limitarla de modo alguno. Al efecto significan partes, en tanto que no se menciona otra cosa, partes en volumen, los por cientos, por cientos en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

30.

EJEMPLO 1.

30,8 partes en peso de N-fenilamida del ácido 1-oxi-2-



206891

- aminobenzol-4-sulfon-2'-carboxílico son disueltas en 150 partes de agua y 22 partes de lejía-10-n de sosa. La solución clara obtenida es mezclada con 25 partes de solución-4-n de nitrito sódico e incorporada a gotas a 0-2° en una mezcla de 110 partes de agua y 40 partes de ácido-10-n clorhídrico. La suspensión diazoica amarillo clara que se ha originado es neutralizada con carbonato sódico y adicionada a una solución enfriada por hielo de 22,9 partes de 1-(4'-cloro)-fenil-3-metil-5-pirazolona en 150 partes de agua 10 partes de lejía-10-n de sosa y 15 partes en peso de carbonato sódico. Después de terminada la copulación el colorante es segregado por completo por adición de cloruro sódico y filtrado.

EJEMPLO 2.

- La mitad del turtó de filtración obtenido según el ejemplo 1, es suspendida en 750 partes de agua y hervida bajo reflujo durante varias horas con 75 partes de una solución de cromo salicilato sódico, conteniendo un 2,67 por ciento de cromo. La solución formada es neutralizada por adición de ácido acético y el complejo de cromo es segregado por adición de cloruro sódico, filtrado y secado.

- Representa, secado, una substancia de color pardorrojizo, que se disuelve en solución de carbonato sódico diluída con color pardo amarillento y en ácido sulfúrico puro concentrado con color amarillo y tiñe lana de baño neutro o que presenta acidez acética en muy sólidos tonos anaranjados.

EJEMPLO 3.

- La mitad del turtó de filtración del colorante obtenido según el ejemplo 1, es calentada en 500 partes de agua con 5 partes de lejía-10-n de sosa a 80°, mezclada con una solución de sulfato de cobalto, que contiene 1,52 partes de cobalto, y agitada.



206891

Seguidamente aún se adiciona 4 partes de lejía-10-n. de sosa y se agita breve tiempo a 80°. Seguidamente es segregado el colorante por adición de cloruro sódico y neutralización mediante ácido acético.

5. Representa, secado, un polvo rojo pardusco, que se disuelve en solución de carbonato sódico con color pardorrojizo y en ácido sulfúrico puro concentrado con color pardo amarillento. Tiene lana de baño neutro o que presenta acidez acética en sólidos tonos de un color naranja amarillento.

10. En el siguiente Cuadro se describe las propiedades de otros complejos metálicos que pueden prepararse de modo análogo. Bajo a se indica el tono de color de las coloraciones obtenidas con el complejo de cromo, y bajo b el tono de color obtenidas con el complejo de cobalto, del colorante obtenido a base de los componentes respectivos, indicados en la columna I y II sobre lana, o fibras a base de superpoliamidas.



206891

	I Diazocomponente	II Azocomponente	a Complejo de cromo	b Complejo de cobalto
1		$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C(=O)-NH-}$	amarillo rojizo	amarillo
2	"	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C(=O)-NH-}$	amarillo rojizo	amarillo
3	"		naranja	amarillo anaranjado
4	"		gris que tira al violeta	burdeos
5	"		gris	gris que tira al violeta
6	"		gris que tira al violeta	burdeos



206891

EJEMPLO 4.

Se disuelve 2 partes del colorante conteniendo cobalto, obtenible según el ejemplo 3 en 4.000 partes de agua, se adiciona 10 partes de sulfato sódico cristalizado y se introduce 100

5. partes de lana bien humectada a 40-50° en el baño tintóreo, así obtenido. Seguidamente se adiciona 2 partes de ácido acético al 40 por ciento, apura dentro de 1/2 hora a ebullición y tiñe hirviendo 3/4 de hora. Finalmente es enjuagada la lana con agua fría y secada. La lana ha quedado teñida en tonos de un sólido color naranja amarillento de buena solidez a la luz.
- 10.

La misma coloración es obtenida al teñir de baño neutro, o sea, sin adición de ácido acético al baño tintóreo.

206891



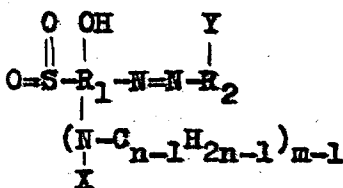
NOTA

La presente invención, una vez descrita, se hace constar que se acoge a los derechos de prioridad de la petición de patente suiza nº 75.086, del 21 de diciembre de 1951, y se declara como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de azocolorantes conteniendo metal, caracterizado porque se hace reaccionar con monoazocolorantes que no contienen ningún grupo de ácido sulfónico, pero sí un grupo carboxilo que no está enlazado en posición vecina a un grupo oxi, -NH₂, o azo, y que corresponde a la fórmula general

10.



15.

en la cual significan

Y un grupo amino o un grupo oxi,

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

20.

Y
R₂ el radical de un azocomponente, enlazado con el grupo azo en posición vecina al grupo Y,

n un número entero en el valor de, a lo sumo, 7,

m un número entero en el valor de, a lo sumo, 2, y

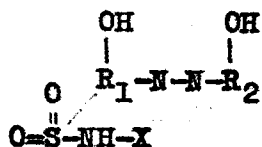


206891

X un radical arilo, a cuyo efecto, a lo menos uno de los radicales X y R₂, contienen un grupo carboxilo, medios que ceden metal, de preferencia, cromo o cobalto.

5. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se hace reaccionar medios que ceden cromo o cobalto, de tal manera que se forman azocolorantes conteniendo cromo, o, respectivamente, cobalto, que contienen un átomo de cromo o, respectivamente, cobalto en enlace complejo con dos moléculas de colorante monoazoico.

10. 3^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque se utiliza monoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico de la fórmula general



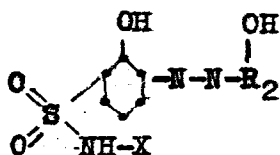
15. en la cual significan

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

20. R₂-OH el radical de un azocomponente enlazado con el grupo azo en posición vecina al grupo oxi, y

X un radical de benzol, y que uno de los radicales X y R₂-OH contiene un grupo carboxilo que no se encuentra en posición vecina a un grupo oxi, un grupo amino libre o grupo azo.

25. 4^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones de patente 1^a a 3^a, caracterizado porque se utiliza monoazocolorantes libres de grupos de ácido sulfónico de la fórmula



30. en la cual significan

206891



X un radical de benzol libre de grupos carboxilo, y
 R₂-OH el radical de un azocomponente enlazado con el grupo
 azo en posición vecina al grupo oxi, cuyo azocomponen
 te contiene un grupo carboxilo, no enlazado en posición
 5. vecina a un grupo amino libre, al grupo oxi, o al grupo azo.

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones
 de patente 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza monoazocolo
 rantes libres de grupos de ácido sulfónico, de la fórmula

10.



en la cual R₂-OH significa el radical de un azocomponente que
 está libre de grupos carboxilo, enlazado con el grupo azo en
 15. posición vecina al grupo oxi.

6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2ª
 a 5ª, caracterizado porque se lleva a cabo la metalización en
 medio alcalino.

20.

7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2ª
 a 6ª, caracterizado porque se utiliza como medios que ceden cro
 mo, un compuesto de cromo que contiene en enlace complejo un áci
 do o-oxicarboxílico aromático, de preferencia, ácido salicílico.

25.

8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2ª
 a 6ª, caracterizado porque se utiliza, como medio que cede cobal
 to, sales sencillas del cobalto bivalente.

9ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos azocolo
 rantes conteniendo metal.

30.

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

Madrid, a 20 de diciembre de 1952.;

p.e. JAIMES
 B. D.