



1960

260223

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 METAL-
LICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME.,
domiciliada en BASILEA (SUIZA).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha descubierto que se llega a nuevos y valiosos
colorantes metálicos, que contienen un átomo de metal unido
en forma compleja a dos moléculas de colorante monoazoico o
a una molécula de colorante monoazoico y una molécula de co-
lorante azometínico, si, en una relación molecular de 1:1
aproximadamente, se hace reaccionar un colorante monoazoico
o azometínico exento de metal y metalizable, que esté libre
de grupos sulfónicos y de grupos carboxilo no situados en po-
sición orto respecto al grupo azo, con un compuesto crómico
10. complejo de un colorante o-oxi-o'-aminomonoazoico exento de

260223



grupos sulfónicos y carboxílicos que contiene por cada molécula de colorante un átomo de cromo unido en forma compleja.

En calidad de colorantes monoazoicos exentos de metal se emplean con ventaja colorantes o,o'-dioximonoazoicos y en particular colorantes o-carboxi-o'-oximonoazoicos que estén libres de otros grupos carboxilo y grupos sulfónicos. Pero también se pueden emplear colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos o colorantes azometínicos metalizables.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Los colorantes monoazoicos requeridos en el procedimiento que aquí se expone, unas veces en forma de colorantes exentos de metal y otras veces en forma de complejos metálicos 1:1, pueden prepararse de manera conocida por copulación de compuestos o-carboxi- u o-oxidiazoicos, sobre todo los de la serie bencénica o naftalínica, con componentes azoicos copulables en posición orto respecto a un grupo oxi o amino. Como se deduce de los datos que anteceden, los compuestos de complejo crómico 1:1 empleados deben carecer de grupos sulfónicos y grupos carboxílicos, pero pueden presentar los más diversos substituyentes no ionógenos, como átomos de cloro, grupos nitro, alquilo, alcoxi, alquilsulfóxidos y alquilsulfónicos, grupos alcansulfonilo cíclicos, grupos sulfamídicos y grupos acilamino. Esto se refiere también a los colorantes exentos de metal pesado que se han de emplear, que por lo demás se obtienen de manera ordinaria, de sí conocida, por ejemplo a base de componentes diazoicos y de copulación conocidos. Para la preparación de los colorantes azoicos de esta clase entran en consideración, por ejemplo, o-oxi- u o-carboxiaminas de la serie naftalínica y, sobre todo, de la serie bencénica, y como componentes de copulación en posición vecina a un grupo oxi (o, respectivamente, a un grupo ceto enolizable), oxiben-



26 3223

cenos, oxinaftalinas, 2,4-dioxiquinolinas, pirazolonas y acetacetilaminobencenos copulables.

Como ejemplos de compuestos diazoicos utilizables para la preparación de los colorantes monoazoicos metaliza-

5. bles, cabe mencionar los de las aminas siguientes:

ácido 2-aminobenzoico,

ácido 5-cloro-2-aminobenzoico,

ácido 6-cloro-2-aminobenzoico,

2-amino-1-oxibencen-4- o -5-sulfonamidas y -sulfonas,

10. 4- o 5-cloro-2-amino-1-oxibenceno,

4-, 5- o 6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,

4,6-dicloro-2-amino-1-oxibenceno,

3,4,6-tricloro-2-amino-1-oxibenceno,

4-cloro-5- o -6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,

15. 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno,

6-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenceno,

4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,

6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,

4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno,

20. 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-5-sulfamida,

4-nitro-2-amino-1-oxibencen-5- o -6-metilsulfona,

4-metoxi-2-amino-1-oxibenceno.

Los compuestos diazoicos obtenibles de estas aminas pueden unirse, para la preparación de los colorantes monoazoicos exentos de metal que han de emplearse como materiales de partida en este procedimiento, con los siguientes componentes de copulación, por ejemplo:

25. oxibencenos como el p-cresol o el p-amilofenol terciario,

4-metil-2-acetilamino-1-oxibenceno,

30. 4-acetilamino-1-oxibenceno,



260223

- pirazolonas como la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona,
1-fenil-3-metil-5-pirazolon-3'- o -4'-sulfonemidas,
1,3-difenil-5-pirazolona,
1-(2'-, 3'- o 4'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
5. 1-(2',5'-diclorofenil)-3-metil-5-pirazolona,
1-(2'-etilfenil)-3-metil-5-pirazolona,
1-(naftil-(1')- o -(2'))-3-metil-5-pirazolona,
1-fenil-5-pirazolon-3-carboxilfenilamida,
1-(N-aralquil)-3-metil-5-pirazolona,
10. 1-n-octil-3-metil-5-pirazolona,
2,3-oxinaftoicoamida,
oxiquinolinas, ácido barbitúrico, tionaftenos, naftoles y
naftilaminas, como la 6-bromo-, la 6-metoxi- o la 6-metil-
2-aminonaftalina,
15. 2-fenilaminonaftalina,
2-aminonaftalina propiamente dicha y el ácido 2-amino-nafta-
lin-1-sulfónico, copulable con desdoblamiento del grupo $-SO_3H$
situado en posición 1, que como es sabido conduce a los mis-
mos colcrantes que la 2-aminonaftalina, y además
20. 6-bromo- o 6-metoxi-2-oxinaftalina y en particular
1-acetilamino-7-oxinaftalina,
1-n-butirilamino-7-oxinaftalina,
1-benzoilamino-7-oxinaftalina,
1-metansulfonilamino-7-oxinaftalina,
25. 1-dimetilaminosulfonilamino-7-oxinaftalina,
1-(3'-metansulfonilamino)-benzoilamino-7-oxinaftalina,
1-carbetoxiamino-7-oxinaftalina,
8-cloro-1-oxinaftalina,
5-cloro-1-oxinaftalina,
30. 5,8-dicloro-1-oxinaftalina,



8 A

26 223

4,8- o 5,8-dicloro-2-oxinaftalina,
2-oxinaftalina y, eventualmente 1-oxinaftalina.

5. Ésteres y amidas del ácido acetacético como el éster etílico del ácido acetacético, el éster fenílico del ácido acetacético, el éster ciclohexílico del ácido acetacético, el éster p-cloro- o -p-metil-fenílico del ácido acetacético, así como los correspondientes ésteres del ácido benzoil-, 4-clorobenzoil-, 4-metilbenzoil-, 4-metoxibenzoil- o naftoilacético, amidas del ácido acetacético, N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-butil-, N-dimetil-, N-dietil-, N-dibutil-, N-oxietilamida del ácido acetacético, N-metil-, o -etilanilida del ácido acetacético, acetoacetilaminociclohexano, acetoacetilaminobenceno, 1-acetilamino-2-metilbenceno, 1-acetoacetilamino-2,5-dimetilbenceno, 1-acetoacetilamino-2- o -4-etilbenceno, 1-acetoacetilamino-2,5-diclorobenceno, 1-acetoacetilamino-4-metil- o -4-metoxibenceno, benzoilacetaminociclohexano, benzoilacetaminobenceno, 1-benzoilacetamino-2-, -3- o -4-clorobenceno, 1-(4'-metil-benzoilacetamino-2-, -3- o -4-clorobenceno, 1-(4'-metil-benzoilacetamino)-4-metilbenceno, 1-(4'-metoxibenzoilacetamino)-4-clorobenceno y - que en el procedimiento aquí expuesto conduce a materias de partida sumamente valiosas - el 1-acetoacetilamino-2-, -3- o -4-clorobenceno.

25. Los colorantes azometínicos metalizables, que en estado libre de metal pueden emplearse como materiales de partida en lugar de los colorantes monoazoicos metalizables antes mencionados, son obtenibles de manera conocida - por ejemplo por condensación de 2-oxi-benzaldehído y 2-amino-1-oxibenceno - de, por ejemplo aldehídos aromáticos que presenten un grupo oxi en posición vecina al grupo aldehído y aminas con un grupo formador de complejo en posición vecina
- 30.



26 0223

al grupo amino. Estos colorantes se forman con tanta facilidad, que su mezcla de formación puede emplearse conforme al procedimiento aquí expuesto en lugar de los colorantes preparados en el proceso.

5. Para la preparación de los colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos cuyos compuestos de complejo crómico 1:1 se emplean como materiales de partida, pueden unirse los compuestos diazoicos más arriba mencionados, en particular los que presentan un grupo nitro, con, por ejemplo, las siguientes aminas que pueden copularse en posición vecina al grupo amino:
10. 2-naftilamina,
2-aminonaftalin-5-, -6- o -7-sulfamidas o -sulfonas,
2-aminonaftalin-6-sulfon-N-metil-, etil-, isopropil-, beta-oxietil- o -metoxipropilamida,
15. 2-aminonaftalin-6-sulfanilida,
2-aminonaftalin-6-sulfon-N-metilanilida,
1-aminonaftalin-3-, -4- o -5-sulfonamidas,
1-aminonaftalin-5-metil- o -etilsulfona,
20. éster fenílico del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
5,8-dicloro-1-aminonaftalina,
2-fenilaminonaftalina,
2-fenilaminonaftalinsulfonamidas,
2-(sulfamido)-fenilaminonaftalinas,
25. 2-(cloro)-fenilaminonaftalinas,

Los complejos 1:1 que en el procedimiento que aquí se expone sirven de materiales de partida pueden prepararse, por lo demás, según métodos usuales, ya de sí conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos exentos de metal formador de complejo, que carecen

30.



260223

- de cualquier grupo sulfónico y de cualquier grupo carboxilo, en medio orgánico (por ejemplo en un medio miscible con agua, como piridina, formamida, dioxano, etc) o en medio acuoso ácido con un exceso de una sal del cromo trivalente, como el formiato crómico, el sulfato crómico, el cloruro crómico o el fluoruro crómico, a temperatura de ebullición o, de preferencia, a temperaturas que rebasen los 110°C.
- 5.
- Para la preparación de los colorantes crómicos de partida del procedimiento aquí expuesto, pueden emplearse también en lugar de los compuestos o-oxidiszoicos reseñados, los correspondientes compuestos o-alcoxidiazóicos, en particular los compuestos metoxi. La cromación se efectúa en ese caso según métodos conocidos, con desdoblamiento del grupo metilo.
- 10.
- La reacción a que se refiere el invento de los complejos 1:1-crómicos con los colorantes exentos de metal se efectúa en medio orgánico o en medio acuoso neutro hasta ligeramente alcalino, en recipiente abierto o cerrado, a temperatura ordinaria o elevada, por ejemplo a temperaturas entre 50 y 120°. En general es recomendable hacer reaccionar entre sí cantidades lo más equivalentes posible del complejo metálico 1:1 y del colorante no metálico, para lo cual la relación molecular entre el colorante no metálico y el complejo 1:1 ha de ser convenientemente de 0,85:1 por lo menos y 1:0,85 a lo sumo; un exceso de colorante metálico resulta por lo general menos desventajoso que un exceso de colorante no metálico. Cuanto más se acerca a 1:1 esta proporción, tanto más ventajoso es, por lo general, el resultado.
- 15.
- Los productos obtenibles conforme al procedimiento que aquí se expone son compuestos metálicos que contienen un
- 20.
- 25.
- 30.



260223

átomo de cromo unido en forma compleja a dos moléculas de colorante monoazoico o bien a un colorante azometínico y un colorante monoazoico, de los cuales uno se deriva de un colorante o-oxi-o'-aminomonoazoico.

5. En tanto que los productos de esta composición obtenibles por el procedimiento que aquí se expone contengan todavía cantidad comprobable del complejo 1:1 empleado como material de partida, por ejemplo más o menos 0,1 mol de complejo 1:1 por mol del complejo 1:2 obtenido como producto final, se recomienda en general transformar todavía posteriormente este exceso en un complejo 1:2 apropiado. Esto puede llevarse a cabo ventajosamente agregando todavía a la mezcla reaccional, después de efectuada la reacción, aproximadamente la cantidad equimolecular al mencionado exceso del colorante de partida de un colorante monoazoico metalizable, exento de grupos sulfónicos y de grupos carboxílicos no situados en posición orto respecto al grupo azoico y transformando, en la forma más arriba indicada, el exceso del complejo 1:1 con dicho colorante no metálico en el complejo 1:2.
- 10.
- 15.
20. Los nuevos complejos mixtos crómicos obtenibles por el anterior procedimiento son aptos para teñir y estampar los más diversos géneros, y sobre todo para teñir materiales de origen animal, como la seda, el cuero y en particular la lana, así como también para teñir y estampar fibras sintéticas de superpoliamidas o superpoliuretanos.
25. A causa de su buena solubilidad en los disolventes orgánicos son aptos también para teñir lacas, resinas, ésteres o éteres de celulosa, etc.
30. Las tinturas y estampados obtenibles con los nuevos colorantes se distinguen por lo general por la uniformidad,

260223



la pureza de sus matices, la buena solidez frente a la acción del cloro y de la luz y por la buena resistencia al frote; en general, apenas si varía su aspecto bajo la luz artificial.

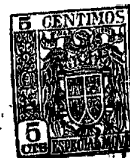
5. En los ejemplos que se dan a continuación se entienden por partes, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso. Los porcentajes son porcentajes en peso y las temperaturas están registradas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

10. 4,51 partes del complejo crómico 1:1 del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazoado y 2-amino-naftalin-6-sulfonmetilamida y 3,5 partes del colorante no crómico a base de ácido antranílico diazoado y 1-(2'-etilfenil)-3-metil-5-pirazolona se calientan a temperatura de 95 a 97° en 500 partes de agua con adición de 4 partes de bicarbonato sódico, hasta que ya no se pueden apreciar los colorantes de partida. La solución verde así obtenida se neutraliza copiosamente con ácido acético, se precipita el complejo mixto por medio de la adición de cloruro sódico y se le filtra. Una vez seco, representa un polvo negro verdusco que tiñe la lana, tanto en baño neutro como en baño ligeramente acético, con tonos verdes vigorosos, dotados de buenas propiedades de solidez.

25. El compuesto crómico 1:1 empleado puede prepararse, por ejemplo, de la manera siguiente:

30. 40,1 partes del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazoado y 2-aminonaftalin-6-sulfonmetilamida se disuelven en caliente en 300 partes de piridina. Después de agregar 33 volúmenes de una solución acuosa al 50% de cloruro de cromo, se hierve en el refrigerador de reflu-



26°223

- jo hasta que ya no se percibe el colorante de partida. El compuesto complejo crómico 1:1, precipitado en forma cristalina, se separa por filtración - después de enfriado - primeramente con piridina, luego con agua y por último con solución diluída de ácido clorhídrico y vuelve a lavarse con agua. Una vez seco constituye un polvo negro que no se disuelve en agua, pero se disuelve en ácido sulfúrico concentrado dando color rojo con tendencia al azul.
- 5.
- Otro método para la preparación de los complejos 1:1 crómicos de esta clase consiste en tratar a temperaturas hasta 150° el colorante no cromado, en etilenglicol o formamida por ejemplo, en presencia de ácido acético glacial o ácido sulfúrico, con sales de cromo en exceso tales como el formiato crómico o el sulfato crómico.
- 10.
- EJEMPLO 2.
- 15.
- 4,68 partes del colorante monoazoico a base de 2-amino-1-oxibencen-4-sulfonamida y 2-fenilaminonaftalina, que se presenta como complejo crómico 1:1, se mezclan por agitación en 500 partes de agua junto con 3,57 partes del colorante monoazoico a base de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico diazoado y 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona. Después de añadir 20 partes de solución 1n de hidróxido sódico, se calienta la mezcla reaccional, con agitación, hasta 95-97°.
- 20.
- Al cabo de 2 horas está terminada la reacción. El colorante complejo mixto, uniforme, que se ha originado se separa por aspiración en caliente, se lava con solución diluída de cloruro sódico y se seca. Tiñe la lana, en baño tintóreo de acetato amónico, con tonos verdes vigorosos.
- 25.
- Se obtiene el mismo colorante si se calientan a 120°, con agitación y en 200 partes de formamida, los componentes
- 30.

260223



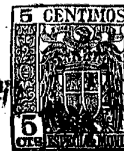
5. antes mencionados en la misma proporción cuantitativa. Al cabo de breve tiempo se termina la reacción, después de lo cual se aísla el colorante vertiendo la mezcla reaccional en 1000 partes de solución al 10% de cloruro sódico y filtrando el precipitado y se le obtiene en forma pura mediante agitación con solución diluída de hidróxido sódico y precipitación con cloruro sódico.

10. Se obtiene un colorante de propiedades semejantes si se hacen reaccionar según los dos métodos anteriores 4,68 partes del complejo 1:1-crómico antes mencionado con 4,77 partes del colorante monoazoico a base de 1-carboxi-2-amino-bencen-4-sulfon-fenilemida y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona. El colorante así obtenido tiñe la lana, en baño de acetato amónico, con tonalidades verdes que tiran hacia el amarillo.

15. EJEMPLO 3.

20. 3,58 partes del complejo 1:1-crómico del colorante monoazoico a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno y 2-amino-naftalina se agitan durante 2 horas a temperatura de 120 a 130° junto con 2,77 partes del colorante monoazoico a base de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico diazoado y ácido barbitúrico en 300 partes de formamida. El complejo mixto que se origina en forma homogénea se aísla mediante agitación de la mezcla reaccional en 1000 partes de solución al 10% de cloruro sódico y filtración del precipitado y se obtiene en forma pura por agitación con solución diluída de hidróxido sódico, precipitación con cloruro sódico y separación por filtración. El colorante tiñe la lana, en baño tintóreo de acetato amónico, con tonalidades verdes puras.

30. Si para la reacción con el mencionado complejo 1:1-crómico se emplea, en lugar del colorante monoazoico anterior,



260223

el formado a base de ácido 2-aminobencen-1-carboxílico diazoado y 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-3'-sulfonamida, se obtiene un complejo mixto que tiñe la lana con tonalidades vigorosas de color verde oliváceo.

5. EJEMPLO 4.

Se introducen en 100 partes de alcohol etílico 4,51 partes del colorante monoazoico, presente en forma de complejo crómico 1:1 a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno diazoado y 2-aminonaftalin-6-sulfonmetilamida, 4,25 partes del colorante monoazoico a base de 2-amino-1-oxibencen-4-sulfonmetilamida y 2-cloro-1-acetoacetilaminobenceno y 2 partes de acetato sódico cristalizado y se calienta la mezcla a ebullición durante 4 horas, en reflujo. La suspensión, al principio de color pardo grisáceo, se transforma a medida que progresa la reacción en una solución límpida del complejo mixto verde. Después de separar por destilación del alcohol etílico, se agita el residuo con 500 partes de agua y 20 partes de solución 1n de hidróxido sódico, se le precipita por adición de cloruro sódico y se le aísla por filtración. El colorante, que después de seco y molido se presenta como un polvo de color verde oscuro, da sobre la lana, en baño tintóreo de acetato amónico, tinturas de color verde oliváceo, dotadas de una solidez a la luz asombrosamente buena.

25. Se obtiene un colorante de propiedades semejantes si se hace reaccionar el complejo crómico 1:1 anterior con el colorante monoazoico a base de 2-amino-1-oxibencen-4-sulfonisopropilamida y acetoacetilaminobenceno.

EJEMPLO 5.

30. Se calientan a 120°, con agitación 4,51 partes del

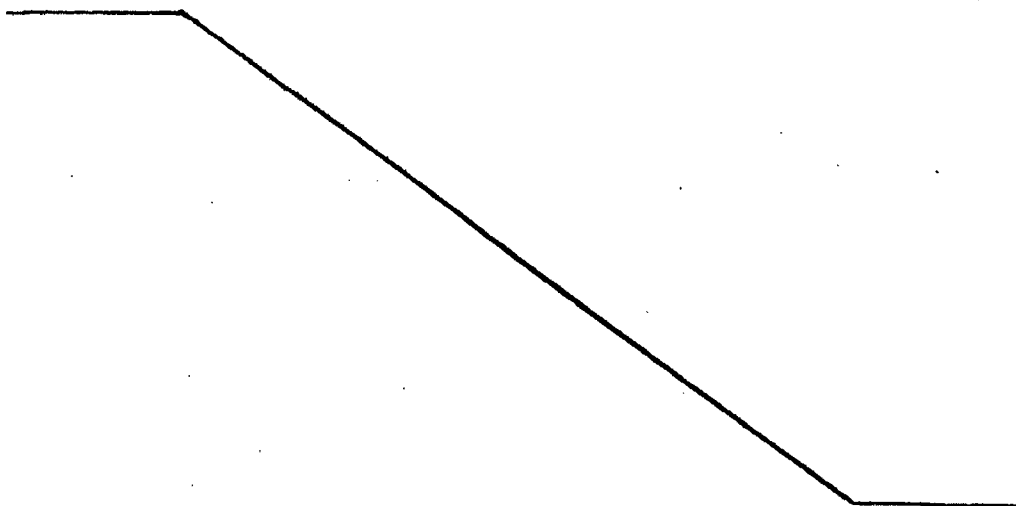
260223



- complejo crómico 1:1 del colorante a base de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno y 2-amino-naftalin-6-sulfonmetilamida y 2,76 partes del colorante no crómico a base de ácido entranílico diazoado y ácido barbitúrico, en 100 volúmenes de formamida. Tan pronto como dejan de percibirse los colorantes de partida, se mezcla la solución, de color verde oscuro, con 1000 partes de solución al 10% de cloruro sódico, con lo que el complejo mixto se precipita prácticamente por completo. Una vez seco constituye un polvo verde que tiñe la lana, tanto en baño neutro como en baño acético, con tonos verdes vigorosos dotados de buenas propiedades de solidez.
- 5.
- 10.

EJEMPLOS 6 a 37

- En la tabla que sigue se reseñan algunos otros colorantes crómicos (complejos 1:2) que pueden obtenerse si, en la proporción molecular 1:1, se hace reaccionar el colorante no crómico mencionado en la columna II con el compuesto complejo 1:1-crómico del colorante correspondiente indicado en la columna I. En la columna III se hace constar el matiz obtenible sobre lana con el compuesto complejo mixto.
- 15.
- 20.





260223

	I	II	III
6			gris par- dusco
7	"		pardo grisáceo
8	"		azul
9	"		azul



260223

	I	II	III
10			gris olivaceo
11	"		verde
12	"		verde
13	"		verde



260223

	I	II	III
14			verde
15	"		negro
16	"		gris
17	"		gris azulado



260223

	I	II	III
18			pardo violado
19	"		gris
20	"		verde obscuro



260223

	I	II	III
21			verde
22	"		pardo
23	"		azul par dusco



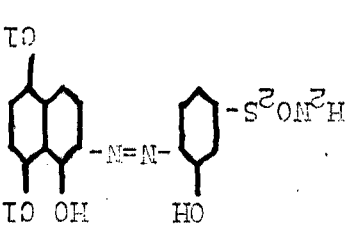
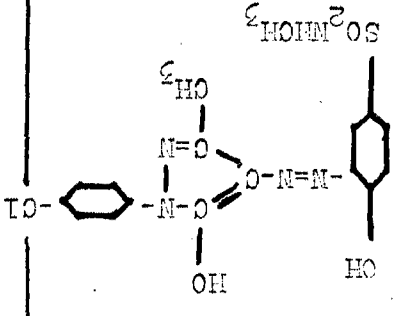
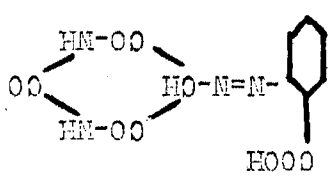
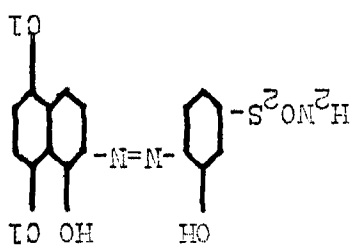
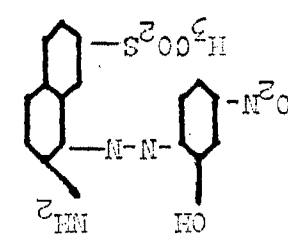
26 223

	I	II	III
24			verde
25	"		pardo
26	"		szul grisáceo



260223

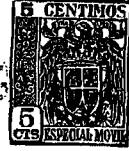
	I	II	III
27			oliva
28	"		verde amari- lento
29	"		pardo

III		azul	37
Verde		azul	36
Verde		Verde	35
azul		azul	34
Verde		Verde	33
III	II	I	

260223



8 AM



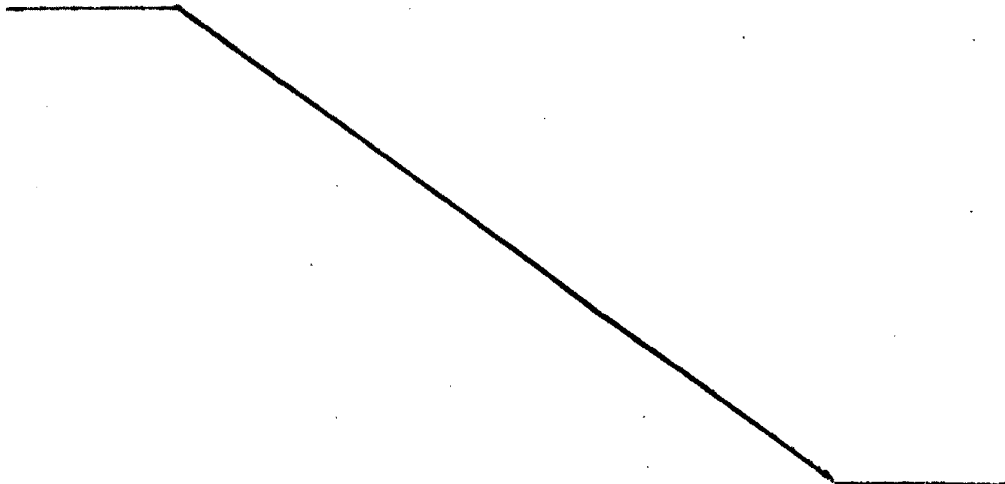
260223

EJEMPLO 38.

5. En un baño tintóreo que contiene en 3000 partes de agua 10 partes de sulfeto sódico cristalizado, 6 partes de ácido acético al 40% y 2 partes del complejo mixto crómico descrito en el Ejemplo 1, se introducen a temperatura de 50 a 80° 100 partes de hilo de punto de lana. En el curso de media hora se calienta el baño a temperatura de ebullición y luego se tiñe hirviendo durante una hora. A continuación se enjuaga la lana y se la seca. Se obtiene una tintura verde uniforme.
- 10.

15. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas 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 y aparatos más adecuados por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =





260223

NOTA

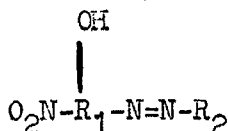
Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones;

5. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes metálicos, que contienen un átomo de cromo unido en forma compleja a dos moléculas de colorante monoazoico o a una molécula de colorante monoazoico y una molécula de colorante azometínico, caracterizado por el hecho de que se hace reaccionar, en proporción molecular de 1:1 aproximadamente, un colorante monoazoico o azometínico exentos de metal y metalizables con un compuesto crómico de un colorante o-oxi-o'-aminomonoazoico que contiene por cada molécula de colorante un átomo de cromo enlazado en forma compleja y se escogen los materiales de partida de modo que estén libres de grupos sulfónicos y de grupos carboxilo situados en posición orto respecto al grupo azoico.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto complejo 1:2-crómico que se origina contiene por lo menos un grupo alcansulfonilo de bajo peso molecular o un grupo sulfonamida.
15. 3. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el compuesto complejo 1:2-crómico que se origina no contiene, aparte de los grupos amino que participan en la formación del complejo, ningún otro grupo amino.
20. 4. Procedimiento en conformidad con una de las rei-
- 25.

26 U 223⁸ AGO.



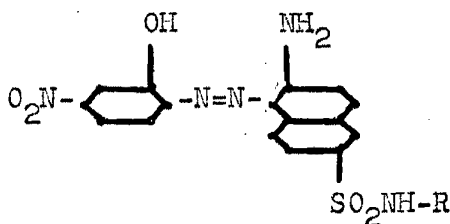
vindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que en calidad de material metálico de partida se emplea un colorante monoazoico de fórmula



en que

- 5. R_1 significa un radical bencénico unido al puente azoico en posición vecina al grupo oxi y
- R_2 significa el radical de una aminonaftalina unido al puente azoico en posición vecina al grupo amino.

- 5. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que en calidad de material metálico de partida se emplea un compuesto complejo 1:1-crómico de un colorante monoazoico de fórmula



- 15. en que R significa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de bajo peso molecular.

- 6. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que en calidad de material de partida metalizable se emplea un colorante o-carboxi-o'-oximonoazoico no metálico o un colorante o,o'-dioximonoazoico no metálico.

- 7. Procedimiento en conformidad con una de las

26.223-8 AGO.



5. reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que en calidad de material de partida metalizable se emplea un colorante o-carboxi-o'-oxi-monoazoico no metálico, originado por copulación de un ácido antranílico diazoado a un componente de copulación de la serie pirazolónica, barbitúrica o acetoacetianilídica.

10. 8. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que en calidad de colorante de partida metalizable se emplea un colorante o,o'-dioximonoazoico no metálico, originado por copulación de un aminofenol diazoado y provisto de grupos nitro o sulfonamida a un alfa-naftol clorado.

15. 9. Procedimiento en conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en medio acuoso orgánico y a temperatura elevada.

10. Procedimiento para la preparación de colorantes metálicos.

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

Madrid, a 8 de Agosto de 1960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES
P.P.