



279725

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COMPUESTOS COMPLEJOS DE METAL PESADO DE COLORANTES MONOAZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos y valiosos compuestos complejos de cromo o cobalto de colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos de la serie azonaftalínica, y de preferencia de la serie bencenazo-beta-aminonaftalínica, que contienen un grupo sulfonalquilamido cuya cadena alquílica lleva una agrupación O-éster inorgánica. Como agrupación O-éster cabe mencionar, a título de ejemplo, el grupo éster fosfórico y sobre todo el grupo sulfato.

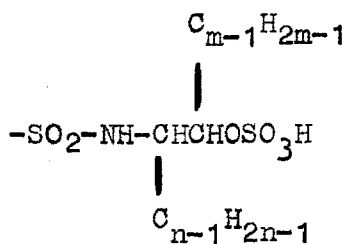
5. La cadena alquílica del radical sulfonamido es, +
10. con ventaja, sólo una cadena de peso molecular bajo, even-



279725

5. tualmente interrumpida por heteroátomos, de 6 átomos de carbono a lo sumo; la agrupación O-éster se halla convenientemente en posición gamma o beta de esta cadena alifática, cuyo átomo de carbono situado en alfa está ligado al átomo de amidonitrógeno. Este último puede llevar un sustituyente, como un radical alquilo, fosfato o sulfatoalquilo, aralquilo o arilo. Sumamente valiosos son los colorantes de esta índole que contienen un grupo sulfonamido de la fórmula

10.



15.

20.

donde m y n significan sendos números enteros positivos por valor de 3 a lo sumo.

El grupo sulfonalquilamido característico puede estar unido a un núcleo aromático tanto en el radical del componente de copulación como en el radical del componente diazoico. Los colorantes pueden presentar también dos de tales grupos, por ejemplo uno en el radical del componente diazoico y uno en el radical del componente de copulación.

25.



279725

Sumamente valiosos son los compuestos complejos de cobalto y de cromo de colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos, provistos de grupos nitro, que presentan un grupo sulfamido de la índole indicada, por ejemplo un grupo sulfon-N-alfa-

5. -sulfatoalkil-amido.

Para preparar los compuestos complejos de cobalto y cromo de este invento se pueden tratar colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos de la serie azonaftalínica, que llevan un grupo O-éster inorgánico, con agentes cesionarios de cromo o cobalto, en medio débilmente ácido hasta débilmente alcalino.

10.

Como agentes cesionarios de cromo o cobalto entran en consideración, por ejemplo, el fluoruro de cromo, el acetato de cromo, el sulfato de cobalto, etc.

El tratamiento con los agentes cesionarios de cromo o cobalto se efectúa, según el invento aquí expuesto, de preferencia de tal modo que se origine un colorante cromoso o cobaltoso que contenga 2 moléculas de colorante monoazoico en enlace complejo a un átomo de cromo o cobalto. En consecuencia, la metalización se efectúa convenientemente con los

15.

agentes cesionarios de cromo o cobalto y por los métodos que, según la experiencia, proporcionan compuestos complejos de cromo o cobalto de dicha composición. Se recomienda, en general, emplear por una molécula de un colorante menos de un

20.

átomo, o de preferencia alrededor de medio átomo, de cromo o cobalto y/o efectuar la metalización en medio muy débilmente ácido hasta ligeramente alcalino. En consecuencia son también aptos para la realización del procedimiento los compuestos crómicos o cobálticos estables en medio alcalino, como

25.

por ejemplo los compuestos complejos de cromo o cobalto de los ácidos oxicarboxílicos alifáticos o de los ácidos dicar-

30.



279725

- boxílicos. Como ejemplos de ácidos oxicarboxílicos alifáticos o respectivamente ácidos dicarboxílicos cabe mencionar, entre otros, el ácido láctico, el ácido glicólico, el ácido cítrico y en particular el ácido tartárico, mientras de los ácidos o-oxicarboxílicos aromáticos merecen mención, por ejemplo, los de la serie bencénica, como el ácido 4-, 5- o 6-metil-1-oxibencen-2-carboxílico y, sobre todo, el ácido 1-oxibencen-carboxílico no ulteriormente substituído. Como agentes cesionarios de cobalto son también aptos, en cambio,
- 5.
- 10.
- 15.

La transformación de los colorantes en los compuestos complejos de metal pesado se realiza con ventaja en frío o calentando, en abierto o bajo presión, por ejemplo por debajo de 90°, y de preferencia a temperatura de 0 a 30°, eventualmente en presencia de aditivos apropiados, por ejemplo en presencia de sales de ácidos orgánicos, de bases, de disolventes orgánicos o de otros agentes favorecedores de la formación de complejo:

- 25.
- 30.



79725

- dioxi- u o-oxi-o'-aminomonoazoico para formar un compuesto complejo mixto de cromo que contenga dos colorantes distintos, de los cuales uno por lo menos corresponda a la definición expresada. Los colorantes monoazoicos de partida pueden obtenerse
5. por esterificación de los colorantes o-oxi-o'-aminomonozoicos no metálicos que presentan un grupo sulfon-N-oxialkilamido.
- Como agentes de esterificación cabe mencionar el pentóxido fosfórico, el oxiclорuro fosfórico y en particular el ácido sulfúrico concentrado y el ácido clorosulfónico.
10. La esterificación del grupo hidroxilo en la agrupación sulfon-N-oxialkilamido puede llevarse a cabo por tratamiento del colorante en una base terciaria, por ejemplo piridina o trietilamina, con haluros de ácido fosfórico o sulfúrico, de preferencia a temperaturas de 0 a 30°; al diluir con agua o mezclas de agua y hielo, los ésteres originados
15. se precipitan por lo general y pueden aislarse por filtración.
- La esterificación puede llevarse a cabo ventajosamente por medio de ácido sulfúrico concentrado.
- Eventualmente la esterificación puede efectuarse
20. en disolventes orgánicos inertes, por ejemplo en dimetilformamida, en presencia de agentes ligadores de ácido, como el acetato sódico o el carbonato sódico.
- Los colorantes de partida, que además de uno
25. o varios grupos sulfon-oxialkilamido pueden contener los más diversos substituyentes (por ejemplo átomos de halógeno, grupos nitro o nitrilo, radicales acilamino, alkilo o alcoxi, grupos sulfo, grupos de ácido carboxílico, de éster carboxílico y carbamido, grupos de ácido sulfónico y otros grupos sulfamido), se obtienen copulando componentes de copulación, copulables en posición vecina a un grupo amino, con compuestos
- 30.

279725



o-oxidiazoicos, de preferencia de la serie bencénica.

Como ejemplos de compuestos diazoicos de esta indole, cabe mencionar los de las siguientes o-oxiaminas:

5. - ácido 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico,
- ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico
- y en particular o-aminofenoles como:
- el 3,4,6-tricloro-2-amino-1-oxibenceno,
10. - el 4,6-dicloro-2-amino-1-oxibenceno,
- el 4- o 5-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
- el 4-metil-2-amino-1-oxibenceno,
- las 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-sulfon-amidas y -sulfonas,
- el ácido 2-amino-1-oxibencen-4- o -5-sulfónico,
- el ácido 4-cloro-2-amino-1-oxibencen-6-sulfónico,
15. - y en particular los compuestos provistos de grupos nitro,
como:
- el 4- o 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
- el 4-cloro-5- o -6-nitro-2-amino-1-oxibenceno,
20. - el 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno,
- el 6-nitro-4-metil-2-amino-1-oxibenceno,
- el 4-nitro-6-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
- el 6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno,
- el 4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno,
25. - la 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-5- o -6-metilsulfona,
- el ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibencen-5- o -6-sulfónico,
- el ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibencen-4-sulfónico, así como
- la N-(beta-oxietil)-amida del ácido 2-oxi-1-aminonftalin-4-sulfónico,



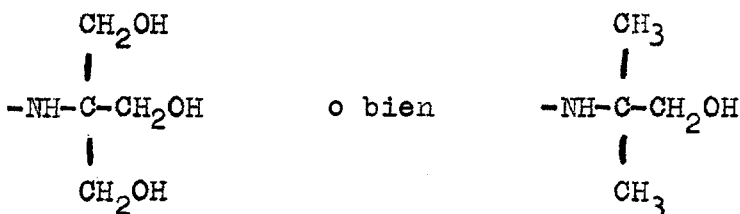
279725

- la N-(beta-oxietil)-amida del ácido 2-amino-1-oxibencen-4- o 5-sulfónico,
- la N-(beta-oxietil)-amida del ácido 2-amino-1-oxibencen-4,6-disulfónico

5. y las correspondientes gamma-oxipropil-, dioxipropil-, di-(oxietil)- y N-metil-N-oxietil-amidas, las correspondientes N,beta-oxietilanilidas y las amidas con un radical amido de la fórmula

10.

15.



20.

Para la preparación de los colorantes monoazoicos que se emplean como materiales de partida, los compuestos diazoicos de las aminas antes mencionadas, en particular de las que presentan un grupo nitro, se pueden asociar con aminas copulables en posición vecina del grupo amino. Como tales cabe mencionar sobre todo las naftilaminas con grupo amino primario o secundario, como por ejemplo:

25.



279705

- la 2-aminonaftalina,
- la 2-amino-6-alcoxinaftalina,
- la 2-aminonaftalin-5-, -6- o -7-sulfamida,
- la 2-aminonaftalin-6-sulfomorfolida,
- 5. - la 2-aminonaftalin-6-sulfon-N-metil-, -etil-, -isopropil-,
-beta-oxietil- o -metoxipropil-amida,
- la 2-aminonaftalin-6-sulfonanilida,
- la 2-aminonaftalin-6-sulfon-N-metilanilida,
- las 1-aminonaftalin-3-, -4-, o -5-sulfonamidas,
- 10. - la 1-aminonaftalin-5-metil- o -6-etilsulfona,
- el éster fenílico del ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
- la 5,8-dicloro-1-aminonaftalina,
- la 2-fenilaminonaftalina,
- las 2-fenilaminonaftalin-5-, -6- o -7-sulfonamidas,
- 15. además de las naftilaminas provistas de grupos de ácido sulfónico o carboxílico, como:
 - el ácido 1-aminonaftalin-3-, -4- o -5-sulfónico,
 - el ácido 2-aminonaftalin-4-, -5-, -6-, -7- u -8-sulfónico,
 - el ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico,
 - 20. - las 2-, 3- o 4-sulfofenilaminonaftalinas,
 - las 2-, 3- o 4-carboxifenilaminonaftalinas, etc.,
 - el ácido 2-amino-3-naftoico,
- y de preferencia las oxialkilamidas de ácido naftilaminsulfónico como las oxialkilamidas del ácido 1-aminonaftalin-3-,
25. -4- o -5-sulfónico, del ácido 2-aminonaftalin-4-, -5-, -6-
o -7--sulfónico, del ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico y
del ácido 2-fenilaminonaftalin-2'-, -3'- o -4'-sulfónico, así
como del ácido 2-(2'-oxifenilamino)-naftalin-5'-sulfónico,

279725



que presentan como radical oxialkilamido un radical gamma-oxipropilo, beta,gamma-dioxipropilo, di-(oxietilo), N-fenilo, N,beta-oxietilo o beta-oxietilo.

5. Los colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos de la indole indicada, obtenidos por copulación de dichos compuestos y que presentan por lo menos un grupo sulfon-N-oxialkil-amido, pueden hacerse reaccionar según el invento, como ya se ha explicado, antes o también después de la transformación en compuestos complejos de metal pesado, con agentes de fosfatación o, de preferencia, de sulfatación, para esterificar el grupo oxialkilamido.
- 10.

15. Como complejos crómicos de colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos que presentan un grupo sulfon-oxialkilamido son utilizables, junto a los complejos mixtos ya mencionados, tanto homogéneos 1:2 como asimétricos, asimismo los complejos 1:1 y también los complejos 1:2 que además de un colorante acciso presentan un componente complejo incoloro, como por ejemplo la oxiquinolina.

20. Si para la preparación de los complejos de metal pesado de este invento no se elige la vía de esterificar complejos cromosos o cobaltosos, sino la variante ventajosa que consiste en metalizar una sulfonalquilamida de colorante o-oxi-o'-aminomono-azoico con grupo oxialkilamido esterificado, debe tenerse en cuenta que no se saponifique el grupo O-éster durante el proceso de metalización. Por ello se
25. eligen los métodos de metalización más suaves que son posibles, en condiciones de reacción, por ejemplo, de muy débilmente ácidas hasta débilmente alcalinas, y sobre todo prácticamente neutras.



279725

Otra posibilidad de llegar a los complejos de este invento está constituida por la condensación de fosfato- o sulfato-alkilaminas con compuestos complejos de metal pesado de haluros sulfónicos de colorante o-oxi-o'-aminomonoazoico, así como por el tratamiento de compuestos de metal pesado de sulfon-N-(halogen-alkil)-amidas de colorante o-oxi-o'-amino- monoazoicos con fosfato- - sulfato-alkilaminas, y sobre todo con semiésteres beta-aminoetilsulfúricos.

Esta reacción puede desarrollarse en medio acuoso y en presencia de agentes ligadores de ácido, como el carbonato sódico, el acetato sódico o respectivamente los hidróxidos alcalinos.

La preparación de los colorantes provistos de grupos sulfocloruro utilizables aquí como materiales de partida puede efectuarse, por ejemplo, según el procedimiento de la patente francesa 1,140.320 (case 3379), por tratamiento de los correspondientes ácidos sulfónicos o respectivamente sulfonatos con cloruro de tionilo en dialkilformamidas. De los sulfocloruros obtenidos se pueden lograr, por condensación con cloroetilamina, las sulfon-cloroetilamidas de los colorantes o-oxi-o'-aminoazoicos provistos de metal pesado, utilizables también como materiales de partida.

Estas últimas se pueden hacer reaccionar asimismo con oleum, en frío, según el método descrito para los colorantes de tina en la solicitud nº 7.873/61 (case 4881), con el fin de cambiar el átomo de cloro.

Los o-ésteres inorgánicos de compuestos complejos de metal pesado provistos de grupos sulfonalquilamido, obtenidos por el procedimiento que aquí se expone y sus variantes, son nuevos,. Resultan solubles en agua, por lo menos



279725

los compuestos complejos 1:2 de cromo y cobalto, aún cuando no presenten grupos de ácido sulfónico además de los radicales sulfato solubilizantes.

5. Constituyen colorantes valiosos, aptos para teñir y estampar los más diversos materiales, como la lana, la seda, el cuero, las superpoliamidas y en particular los materiales polihidroxilados de estructura fibrosa, como los géneros celulósicos y en particular tanto las fibras sintéticas, por ejemplo de celulosa regenerada, como los materiales naturales, por ejemplo la celulosa, el lino o, sobre todo, el algodón. Se prestan para teñir y sobre todo para estampar los materiales textiles, a los cuales se fijan posteriormente por tratamiento térmico en presencia de álcalis.

10. Las tinturas y estampados obtenibles con los nuevos colorantes sobre las fibras celulósicas se distinguen en general por buena solidez a la luz y sobre todo por excelente solidez al lavado. Las porciones de colorante no fijadas pueden eliminarse con mucha facilidad.

15. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se advierta otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados Celsius. Entre volúmenes y partes en peso existe la misma relación que entre el gramo y el centímetro cúbico.



E J E M P L O 1.

5. 8,62 partes del colorante monoazoico no metálico a base de 1-oxi-2-amino-5-nitrobenceno diazoado y 2-amino-naftalin-6-sulfon-N,beta-oxietil-amida se incorporan en el curso de 30 minutos y agitando a 200 partes de ácido sulfúrico al 100%, enfriado previamente a 0°. Se agita la mezcla reaccional durante 2 horas a temperatura de 0 a 5° y luego se vierte sobre 2000 partes de agua helada. El sulfato éster del colorante monoazoico, que se precipita por completo, se aísla por filtración de la mezcla reaccional y lavado con agua. La pasta de filtro obtenida se deslíe a continuación con 200 partes de agua y se neutraliza por adición gota a gota de solución diluída de hidróxido sódico. Después de calentar a temperatura de 30 a 40°, se añade con agitación una solución caliente de 2,96 partes de sulfato de cobalto cristalizado, en 20 partes de agua, al paso que se mantiene continuamente el pH a 7,0-7,5 por instilación de más solución de hidróxido sódico. La metalización, que se produce de manera rápida y completa, va acompañada por un viraje de la solución reaccional del violado rojizo al azul. Se precipita el colorante cobaltoso por la adición de cloruro potásico y se le aísla por filtración. Después de secado y molido, constituye un polvo obscuro, que tiñe el algodón, procediendo según la formulación que sigue, con tonos sólidos de un gris azulado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Formulación para el estampado:

30. 30 partes de colorante se disuelven en 339 partes de agua y 200 partes de urea, se vierten en 400 partes de un espesamiento de alginato sódico al 5% aproximadamente y se mezclan con 30 partes de solución de potasa 1:2 y 1 parte de hidróxido sódico de 36° Bé. Con la tinta de es-



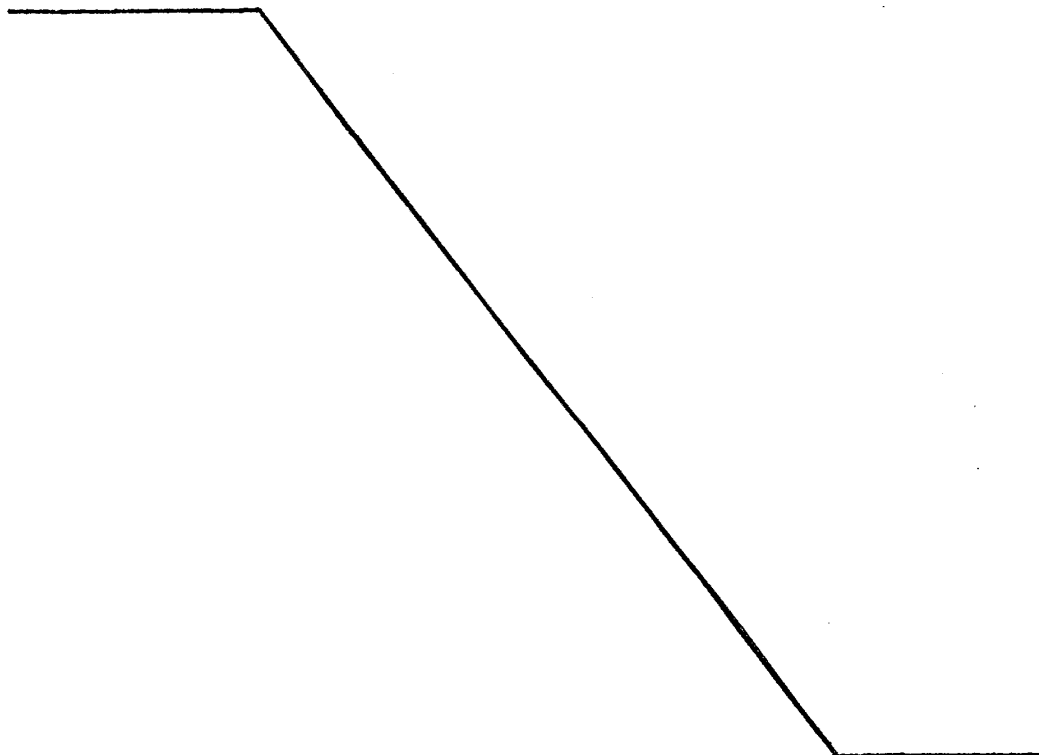
279725

tampar así obtenida, se estampa un tejido de algodón como de ordinario y se le seca. Luego se le vaporiza durante 8 horas a 100-101^o, se enjuaga, se enjabona y se seca. De esta manera se obtiene un estampado sólido de color azul grisáceo.

5.

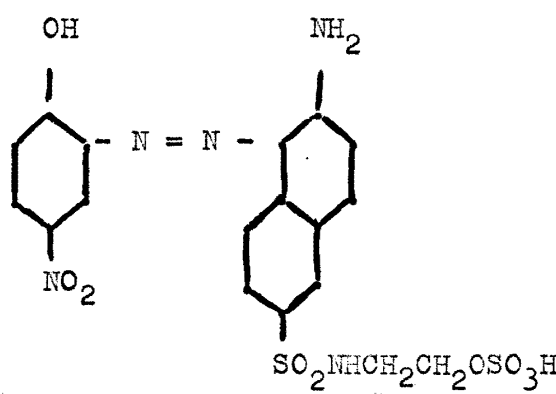
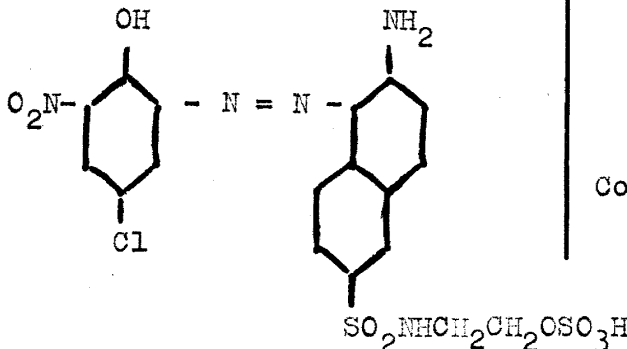
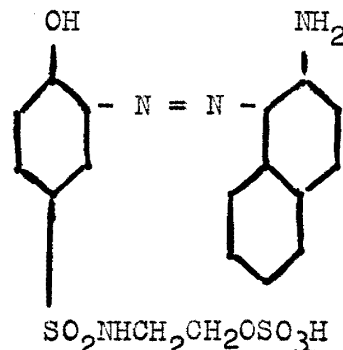
Empleando una cantidad correspondiente de los colorantes indicados en la columna I de la tabla que sigue, se obtienen, por el método anterior, complejos de los metales mencionados en la columna II; estos complejos tiñen la celulosa con las tonalidades indicadas respectivamente en la columna III.

10.



279725



I	II	III
 <p><chem>Oc1ccc(cc1[N+](=O)[O-])=N=Nc2ccc3ccccc3c2NS(=O)(=O)NCCOS(=O)(=O)O</chem></p>	Co	verde azulado
 <p><chem>Oc1cc(cc(c1[N+](=O)[O-])Cl)=N=Nc2ccc3ccccc3c2NS(=O)(=O)NCCOS(=O)(=O)O</chem></p>	Co	verde azulado
 <p><chem>Oc1ccc(cc1)=N=Nc2ccc3ccccc3c2NS(=O)(=O)NCCOS(=O)(=O)O</chem></p>	Co	gris

270123



I	II	III
<p style="text-align: center;">NH-CH₂CH₂OSO₃H</p>	Co	verde
<p style="text-align: center;">-SO₂NHCH₂CH₂OSO₃H</p>	Co	azul grisáceo
<p style="text-align: center;">SO₂NHCH₃</p>	Co	verde grisáceo
<p style="text-align: center;">SO₂NH-CH₂-CH₂-OSO₃H</p>	Co	negro



279725

E J E M P L O 2.

5. 4,31 partes del colorante monoazoico no metálico a base de 1-oxi-2-amino-5-nitrobenceno diazoado y 2-amino-naftalin-6-sulfon-N,beta-oxietil-amida y 4,2 partes del colorante monoazoico no metálico a base de 1-oxi-2-aminoben-
10. cen-4-sulfon-N,beta-oxietil-amida diazoadada y anilida del ácido acetoacético se mezclan y, análogamente a las indicaciones del ejemplo 1, se esterifican con ácido sulfúrico. La pasta de filtro así obtenida se deslió con 200 partes de agua helada. Después de neutralizar con solución diluída de hidróxido sódico, se calienta la mezcla reaccional a temperatura de 40 a 50° y se mezcla, agitando, con una solución
15. caliente de 2,96 partes de sulfato de cobalto cristalizado, en 20 partes de agua, al mismo tiempo que se mantiene constantemente el pH a 7,0-7,5 por adición de más solución de hidróxido sódico. La solución originada, de color verde oliváceo, se mezcla con cloruro potásico para separar el complejo mixto cobaltoso de ambos sulfatoésteres de partida. El compuesto complejo metálico obtenido después de filtrar,
20. secar y moler tiñe el algodón, por el procedimiento que seguidamente se expone, con tonos verde oliváceos sólidos.

Formulación tintórea:

25. 2 partes del colorante antes descrito y 2 partes de carbonato sódico se disuelven en 25 partes de urea y 75 partes de agua. Se impregna un tejido de algodón, se le exprime hasta 75% de aumento de peso y se le seca a temperatura de 90 a 100°. La tintura se somete luego a la acción de calor seco de 140°, durante 60 segundos, se enjuaga y se enjabona.



E J E M P L O 3.

279725

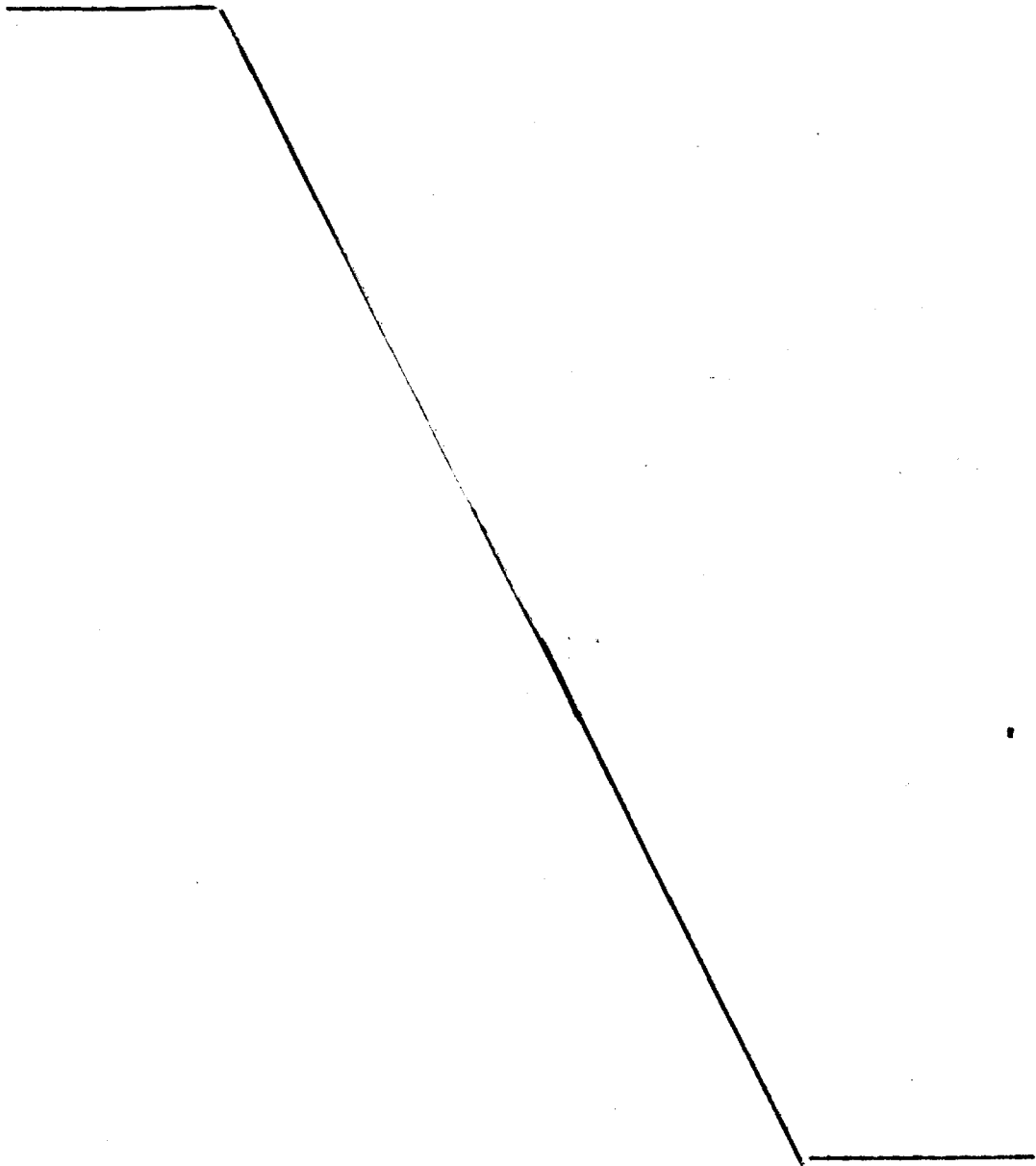
- En 132 partes de piridina anhidra se instilan, a temperatura de 0 a 5° y agitando, 25 partes de ácido clorosulfónico. A la mezcla espesa se añaden, agitando y enfriando, 27,2 partes del complejo mixto crómico homogéneo de los dos colorantes monoazoicos a base de 1-oxi-2-aminobencen-4-sulfon-N,beta-oxietilamida diazoada y 2-fenilaminonaftalina, y respectivamente 1-oxi-2-aminobencen-4-sulfon-N,beta-oxietilamida diazoada y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.
- 5.
10. Al cabo de algunas horas, la mezcla reaccional, viscosa, se vierte en 1000 partes de hielo. Después de añadir 250 partes de cloruro sódico y agitar, se separa por filtración el producto de sulfatación precipitado y se le lava en el filtro con solución de cloruro sódico al 20%. La
15. pasta de filtro obtenida se deslíe a continuación con 200 partes de agua helada y la solución originada se ajusta a pH de 7,5 por instilación de una solución diluida de hidróxido sódico. Mediante adición de 20 partes de cloruro sódico, se precipita el colorante cromoso, sulfatado, y a continuación se le aísla por filtración.
20. Después de secar y moler, este colorante se presenta como un polvo de color negro pardusco, con el que puede teñirse y estamparse el algodón, procediendo según el procedimiento indicado, en tonos pardogrisáceos sólidos.
25. Si en lugar del complejo mixto antes mencionado se somete al método de sulfatación que se ha descrito un complejo crómico análogamente estructurado de los colorantes monoazoicos a base de 1-oxi-2-amino-5-nitrobenceno diazoado y 2-aminonaftalin-6-sulfon-N,beta-oxietilamida, o de 1-oxi-2-aminobencen-4-sulfon-N,beta-oxietilamida diazoada y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, o de los colorantes
- 30.

279725



monoazoicos a base de 1-oxi-2-amino-5-nitrobenceno diazoado y 2-aminonaftalin-6-sulfon-N,beta-oxietilamida, o de 1-oxi-2-aminobencen-4-sulfon-N,beta-oxietilsulfamida diazoada y acetoacetilaminobenceno, se obtienen colorantes semejantes, que dan sobre el algodón tinturas y estampados pardos o verde oliváceos.

5.





Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 9047/61 del 2 de agosto de 1961 y Nº 7535/62 del 22 de junio de 1962, existiendo en ambas unidad de invención

5.
 1. Procedimiento para la preparación de compuestos complejos de metal pesado de colorantes monoazoicos, caracterizado por el hecho de que colorantes o-oxi-o'-amino-monoazoicos que contienen un grupo sulfonalkilamido, cuya cadena alkilida lleva una agrupación O-éster inorgánica, y como radical del componente de copulación el de una naftilamina copulable en posición vecina al grupo amino, se tratan con agentes cesionarios de cromo o cobalto en medio ligeramente ácido a ligeramente alcalino.
10.
 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes beta-naftalinamínicos que presentan un grupo nitro.
15.
 3. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes con un grupo sulfon-N,beta-sulfato-alkilamido, y sobre todo los que tienen un solo grupo de esta índole.
20.
 4. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes con un grupo sulfon-N,beta-sulfato-alkilamido y un grupo carboxilo o sulfónico.
- 25.



279725

5. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se emplean colorantes carentes de grupos sulfónicos.

5. 6. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que se parte de mezclas de colorantes monoazoicos diferentes entre sí, de los que uno por lo menos es un colorante o-oxi-o'-aminonaf-talinmonoazoico que presenta un grupo sulfon-N-sulfatoalkilamido.

10. 7. Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos que contienen un grupo sulfon-N-hidroxi-alkil-amido y como radical del componente de copulación presentan el de una naftilamina copulable en posición vecina al grupo amino, se esterifican en el grupo hidroxilo por medio de agentes de fosfatación o, en particular, por medio de agentes de sulfatación.

15. 8. Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que colorantes o-oxi-o'-aminoazoicos que contienen un grupo de haluro sulfónico o un grupo sulfon-N-halogenalkilamido y como radical del componente de copulación presentan el de una naftilamina copulable en posición vecina al grupo amino, se condensan con alkilaminas que contienen una agrupación O-éster.

20. 9. Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que colorantes o-oxi-o'-aminomonoazoicos que contienen un grupo sulfon-N-(halogenalkil)-amido y como radical del componente de copulación el de una naftilamina copulable en posición vecina al grupo amino,

25. 30.



279725

se disuelven en frío en oleum y se vuelven a precipitar.

10. Aparato y procedimiento según la reivindicación 1.

5. 11. Procedimiento para la preparación de compuestos complejos de metal pesado de colorantes monoazoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 21 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

10. Madrid, a 1 de agosto de 1.962.

CIBA, SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P. P.

