

Case 2293 +

333610

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

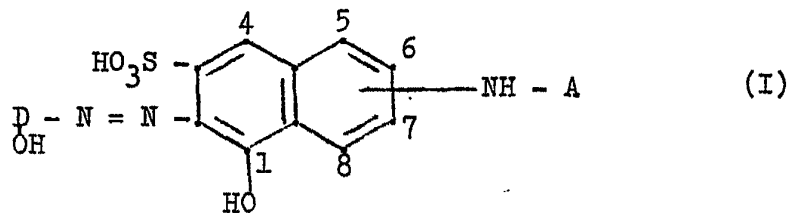
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES AZOICOS CROMADOS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos colorantes azoicos cromados, al procedimiento para su preparación, a su empleo para teñir material queratínico, particularmente cuero, y asimismo, como producto industrial, al material

5. teñido con los nuevos colorantes azoicos cromados.

Se ha descubierto que se obtienen valiosos colorantes azoicos cromados si se hacen reaccionar un colorante azoico de la fórmula I



en la que

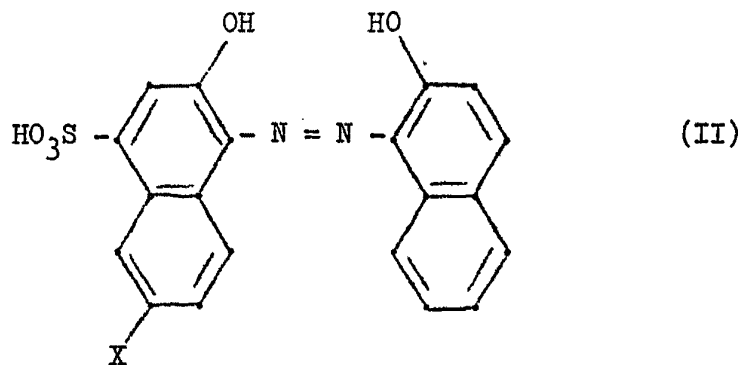
D significa un radical nitrofenilénico, insulfonado o sulfonado, que contiene el grupo hidroxílico en posición orto respecto al enlace azoico, mientras que

10.

A significa un radical acílico,

y un colorante azoico de la fórmula II

15.



20.

en la que

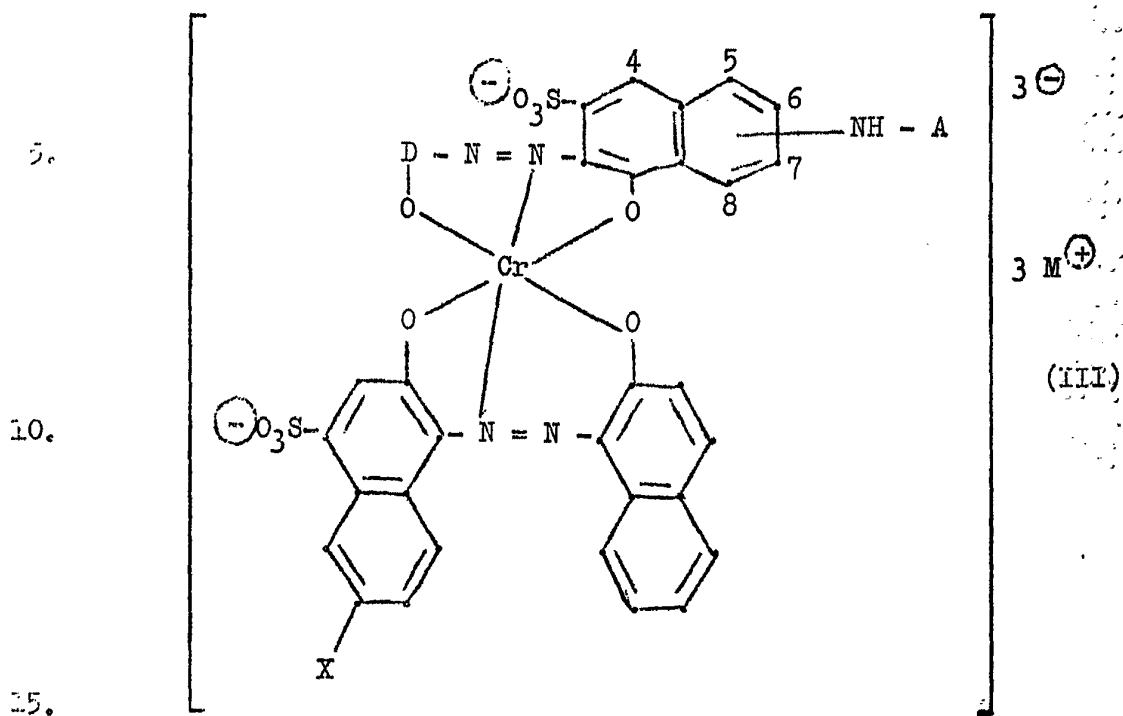
X significa hidrógeno o el grupo nitro,

25.

con un agente introductor de un átomo de cromo trivalente,



para formar un colorante complejo de la fórmula III



en la que

D y A tienen el significado expuesto en la fórmula I;

X tiene el significado expuesto en la fórmula II;

20.

y

M⁺ significa un catión.

En los colorantes de las fórmulas I y II, el grupo -NH-A ocupa preferentemente una de las dos posiciones beta del anillo naftalínico.

25.

El radical acílico A se deriva tanto de ácidos carboxílicos orgánicos, del ácido carbónico y de los deri-



- vados funcionales de éste, como, con ventaja, de ácidos sulfónicos orgánicos. Significa, por ejemplo, un radical sulfonílico alifático (como el radical metilsulfonílico, clorometilsulfonílico o etilsulfonílico), un radical sulfonílico aromático, de preferencia mononuclear (como el radical fenilsulfonílico, un radical halogenfenilsulfonílico o un radical alquílico inferior-fenilsulfonílico), un radical carboxílico alifático, de preferencia inferior (como un radical alcanóilico insustituido, por ejemplo el radical acetílico o propionílico, o un radical alcanóilico substituido, como el radical cloroacetílico, fenoxiacetílico o beta-cloropropionílico), un radical carboxílico cicloalifático (como el radical hexahidrobenczoílico), un radical carboxílico aralifático (como el radical fenilacetílico), un radical carboxílico aromático, de preferencia mononuclear (como el radical benzoílico, un radical cloro- o bromo-benzoílico o un radical nitrobenzoílico); o un radical de semiéster de ácido carbónico o carbamoílico (como, por ejemplo, el radical carbometoxílico o carboetoxílico o el radical fenoxicarbonílico).

En los colorantes azoicos cromados de la fórmula III que se prefieren, A representa un radical arilsulfonílico (en particular, el radical fenilsulfonílico o un radical alquílico inferior-fenilsulfonílico, como el radical 4-metilfenilsulfonílico), y el grupo -NH-A ocupa la posición 7 del anillo naftalínico.



D, en las fórmulas I y III, significa preferentemente el radical 4,6-dinitrofenilénico o 4-nitrofenilénico, que presenta el grupo hidroxílico o, respectivamente, el miembro puente -O- en posición 1 y el enlace azoico en posición 2; pero D puede significar también el radical, correspondientemente ligado, 5-nitrofenilénico, 4-nitro-6-sulfofenilénico o 6-nitro-4-sulfofenilénico.

X, en las fórmulas II y III, significa preferentemente el grupo nitro.

10. Los colorantes azoicos de las fórmulas I y II, utilizables como materias de partida, son conocidos o pueden prepararse según métodos ya de sí conocidos, por ejemplo mediante copulación azoica.

En calidad de agente introductor de cromo trivalente se emplean, por ejemplo, sales simples o complejas del cromo trivalente, como son el fluoruro, el acetato, el formiato o el sulfato crómicos o el sulfato crómico potásico o amónico; o complejos queláticos solubles en agua del cromo trivalente, como por ejemplo los productos de reacción de sales simples de cromo trivalente con ácidos orgánicos formadores de complejos pluridentados, como el ácido tartárico, el ácido cítrico, el ácido láctico y, sobre todo, el ácido salicílico. En concepto de agentes introductores de cromo trivalente ontran principalmente en consideración, sin embargo, los compuestos complejos 1:1-crómicos de los colorantes azoicos de las fórmulas I o II.



La reacción de los agentes introductores de un átomo de cromo trivalente con los colorantes azoicos de las fórmulas I y II, acordes con la definición, se efectúa preferentemente en suspensión acuosa o en solución acuosa, si es preciso en presencia de un disolvente orgánico. En calidad de disolventes orgánicos son aptos, por ejemplo, las amidas de ácidos grasos inferiores (como la formamida o la dimetilformamida) o los alcoholes (como los alcanoles o alquilenglicoles inferiores y sus éteres monoalquílicos inferiores).

Cuando los colorantes azoicos de las fórmulas I y II, utilizados como materias de partida, se hacen reaccionar simultáneamente con el agente introductor de cromo, es conveniente actuar en presencia de agentes aceptores de ácido (como el acetato y el carbonato sódicos o potásicos o lejía de sosa cáustica o de potasa) y emplear los colorantes en cantidades aproximadamente equimoleculares.

Sin embargo, se prefiere hacer reaccionar primeramente el agente de cromación con uno de los colorantes azoicos, para formar el correspondiente compuesto complejo de cromo, que contiene, ligada en complejo, una molécula de dicho colorante azoico por cada átomo de cromo, y convertir luego, con el otro colorante azoico, dicho compuesto complejo en el deseado compuesto complejo 2:1 de la fórmula III.

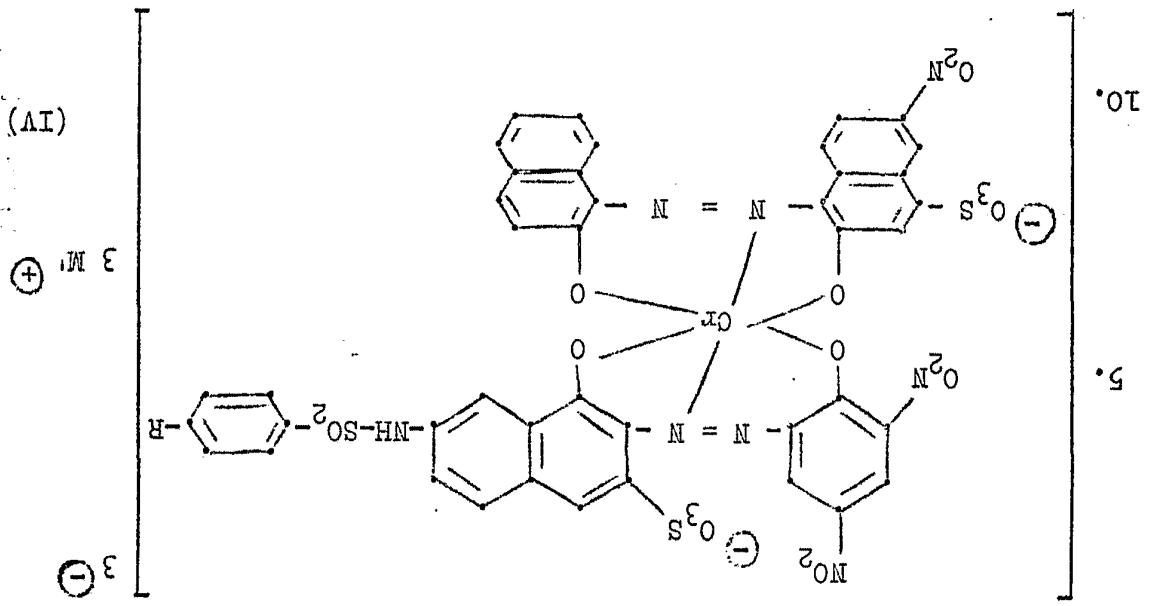
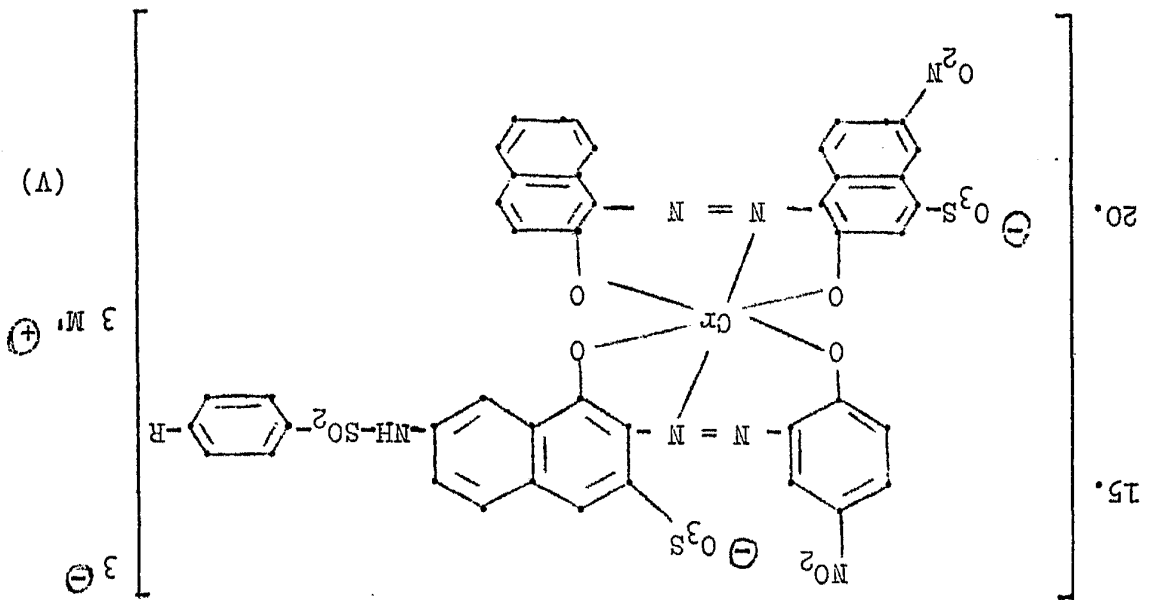
El procedimiento se desarrolla muy ventajosamente, no obstante, si se hace reaccionar primeramente en



- medio acuoso, a temperaturas de unos 90 a 110° C, un colorante azoico de la fórmula II con un agente introductor de cromo, para formar el compuesto complejo 1:1-crómico, y se adiciona luego a este complejo crómico la cantidad equivalente de un colorante azoico de la fórmula I, para formar el colorante complejo crómico de la fórmula III. La adición se lleva a cabo convenientemente a temperatura elevada, en medio acuoso y en presencia de agentes aceptores de ácido, como por ejemplo acetato o carbonato sódicos o potásicos
5. o lejía diluída de sosa cáustica o de potasa. Si se quiere, puede adicionarse también una mezcla de colorantes azoicos de la fórmula I al complejo crómico 1:1 de un colorante azoico de la fórmula III.

- Los nuevos colorantes azoicos cromados de la fórmula III constituyen polvos oscuros. En forma de sus sales alcalinas tienen muy buena solubilidad en agua y se prestan particularmente para teñir cuero, como cuero de terciopelo o cuero graneado. Comportamiento muy favorable presentan las mezclas de los colorantes cromados de este
15. invento.
- 20.

A causa de su tono gris neutro, su buena solubilidad en agua y las excelentes propiedades tintóreas, son particularmente valiosas las mezclas de colorante de las fórmulas IV y V



27



en las que

M' significa sodio y / o potasio, mientras que

R significa hidrógeno o el grupo metílico,

en la proporción molar de 3:1 a 1:3 aproximadamente.

5.

El cuero se tñe de la manera usual, en baño tintóreo de agua y ácido (en particular, ácido fórmico), con movimiento enérgico.

10.

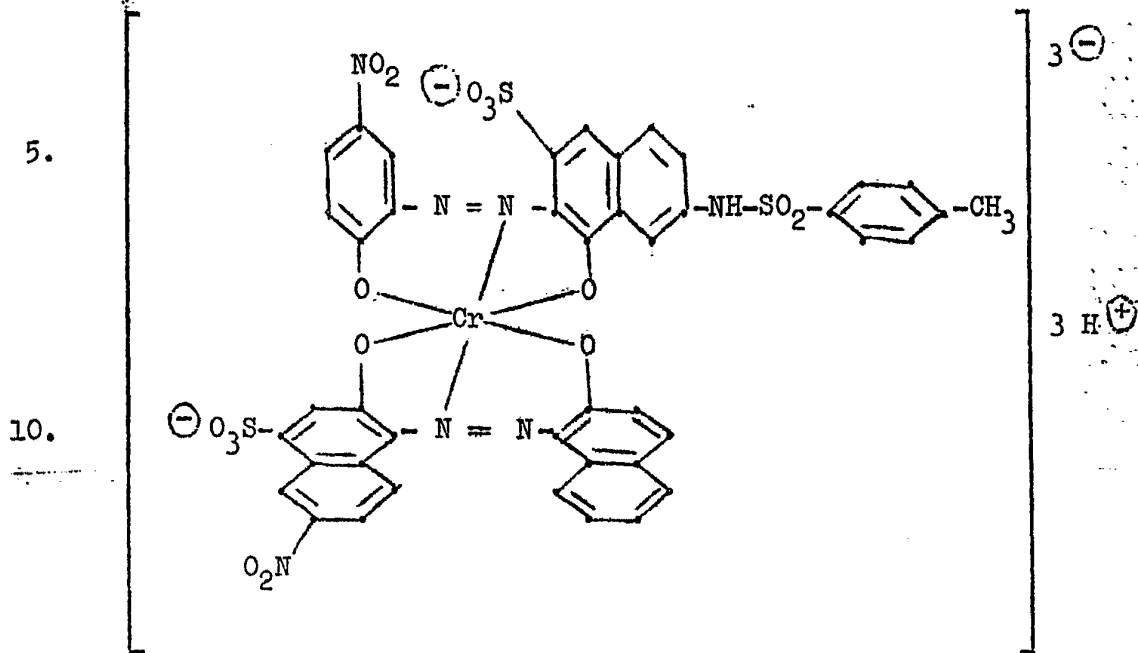
Las tinturas de cuero realizadas con los colorantes azoicos cromados de fórmula III conformes a este invento, y en particular con las mezclas de colorante antes descritas, se distinguen por buena solidez a la luz, excelente impregnación del cuero con el tinte y un tono gris uniforme, neutro, vivo y cubriente, que apenas se altera al desflorar el cuero de terciopelo. Además, tiñen con el mismo matiz clases distintas de cuero.

15.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento. En estos ejemplos, las temperaturas están expresadas en grados centígrados.



EJEMPLO 1



15.

Se suspenden en 410 cc de agua, a la temperatura ambiente, 45,3 g del colorante monoazoico obtenido por copulación de ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxinaftalín-

20.

4-sulfónico, diazoado, con 2-hidroxinaftalina y luego se trata la suspensión con 31,0 g de acetato crómico (contenido de cromo, 20,7 %) y 22,0 g de ácido fórmico al 85 %.

Se calienta la suspensión despacio hasta ebullición y se la agita a esta temperatura durante la noche. Después de haber agregado todavía a la mezcla reaccional 22,0 g de

25.

ácido fórmico al 85 %, se prosigue la agitación en reflujo, durante 12 horas todavía. Luego se separa por filtración



- en caliente el complejo 1:1-crómico precipitado y se le añade a la suspensión de 55,8 g del colorante monoazoico obtenido por copulación de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, diazoado, con ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)-
5. 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico, en 500 cc de agua. Se agita la mezcla, con adición de lejía 1-n de sosa cáustica, a un pH de 5,5 y a unos 80º, durante 15 horas. Luego se precipita el colorante por salificación con una mezcla de cloruro sódico y cloruro potásico y se le separa por fil-
10. tración. El colorante, de la fórmula expuesta al principio y que aparece como una mezcla de sales sódicas y potásicas, constituye un polvo gris oscuro, que se disuelve en agua dando coloración gris rojiza y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración violada. Este colorante tiñe el cuero
15. de terciopelo (vitela) curtido al cromo y el cuero graneado curtido al cromo con matices uniformes de un gris rojizo, de buena solidez a la luz y a la desfloración.

- Si en lugar de 45,3 g de ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico \rightarrow 2-hidroxinafta-
20. lina se emplean cantidades equivalentes de uno de los colorantes monoazoicos indicados en la columna II de la Tabla I que sigue y en lugar de 55,8 g de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno \rightarrow ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)-
25. 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico se emplean cantidades equivalentes de uno de los colorantes monoazoicos mencionados en la columna III de la misma tabla y se procede en lo



demás tal como se ha expuesto en el Ejemplo 1, se obtienen complejos 2:1-crómicos correspondientes, que tiñen el cuero con tonos grises de propiedades semejantes.

T A B L A I

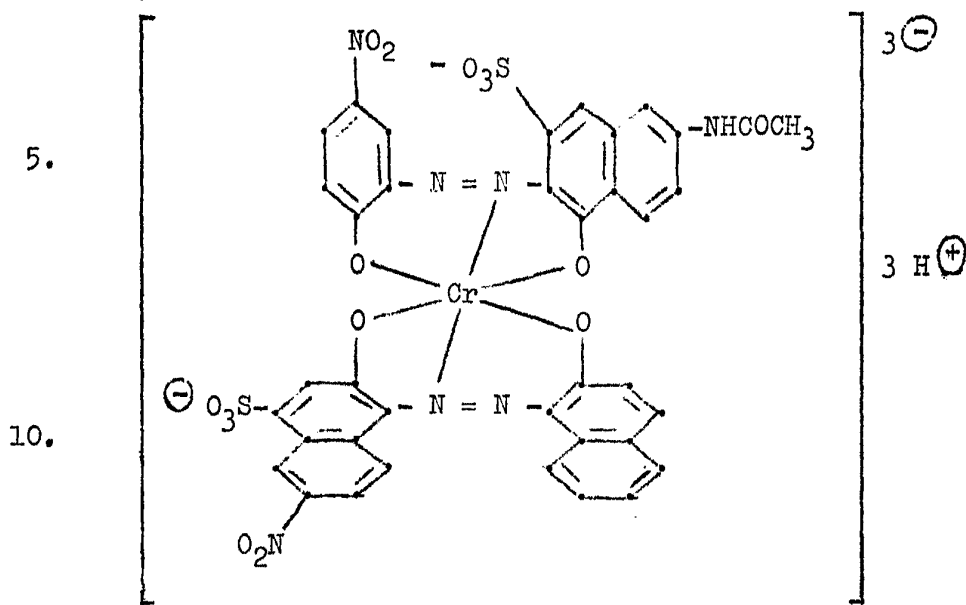
5.

I	II	III
Nº	Colorante monoazoico de la fórmula II	Colorante monoazoico de la fórmula I
10.	2 ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-fenilsulfonilamino-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
	"	4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-fenilsulfonilamino-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
15.	"	4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
	"	ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico → ácido 6-(4'-metilfenilsulfonilamino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
20.	"	ácido 6-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico → ácido 6-(4'-metilfenilsulfonilamino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
	"	5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-etilsulfonilamino-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
25.	"	4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-metilsulfonilamino-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
	9 ácido 1-amino-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina	4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico



1966

E J E M P L O 10



15.

Se suspenden en 500 cc de agua 48,9 g del complejo 1:1-crómico del colorante monoazoico ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina, preparado según las indicaciones del Ejemplo 1, con 44,6 g del colorante monoazoico 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 6-acetilamino-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico. Procediendo de la manera descrita en el Ejemplo 1, se obtiene una mezcla de las sales sódicas y potásicas del ácido colorante de la fórmula expuesta al principio, en forma de un polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración gris rojiza y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración violada.

20.

25.



El cuero de terciopelo (vitela) curtido al cromo o el cuero graneado curtido al cromo se tiñen con este producto en tonos uniformes de un gris rojizo, que presentan buena solidez a la desfloración y a la luz.

5. Si en lugar de 48,9 g del complejo 1:1-crómico citado antes se emplea la cantidad equimolar de uno de los complejos 1:1-crómicos indicados en la columna II de la Tabla II que sigue y en lugar de 44,6 g del colorante monoazoico indicado se emplea la cantidad equimolar de uno de
10. los colorantes monoazoicos reseñados en la columna III de la misma tabla y se procedo en lo demás tal como se ha expuesto en este ejemplo, se obtienen colorantes complejos 2:1-crómicos correspondientes, que tiñen el cuero igualmente con tonos grises de propiedades semejantes.



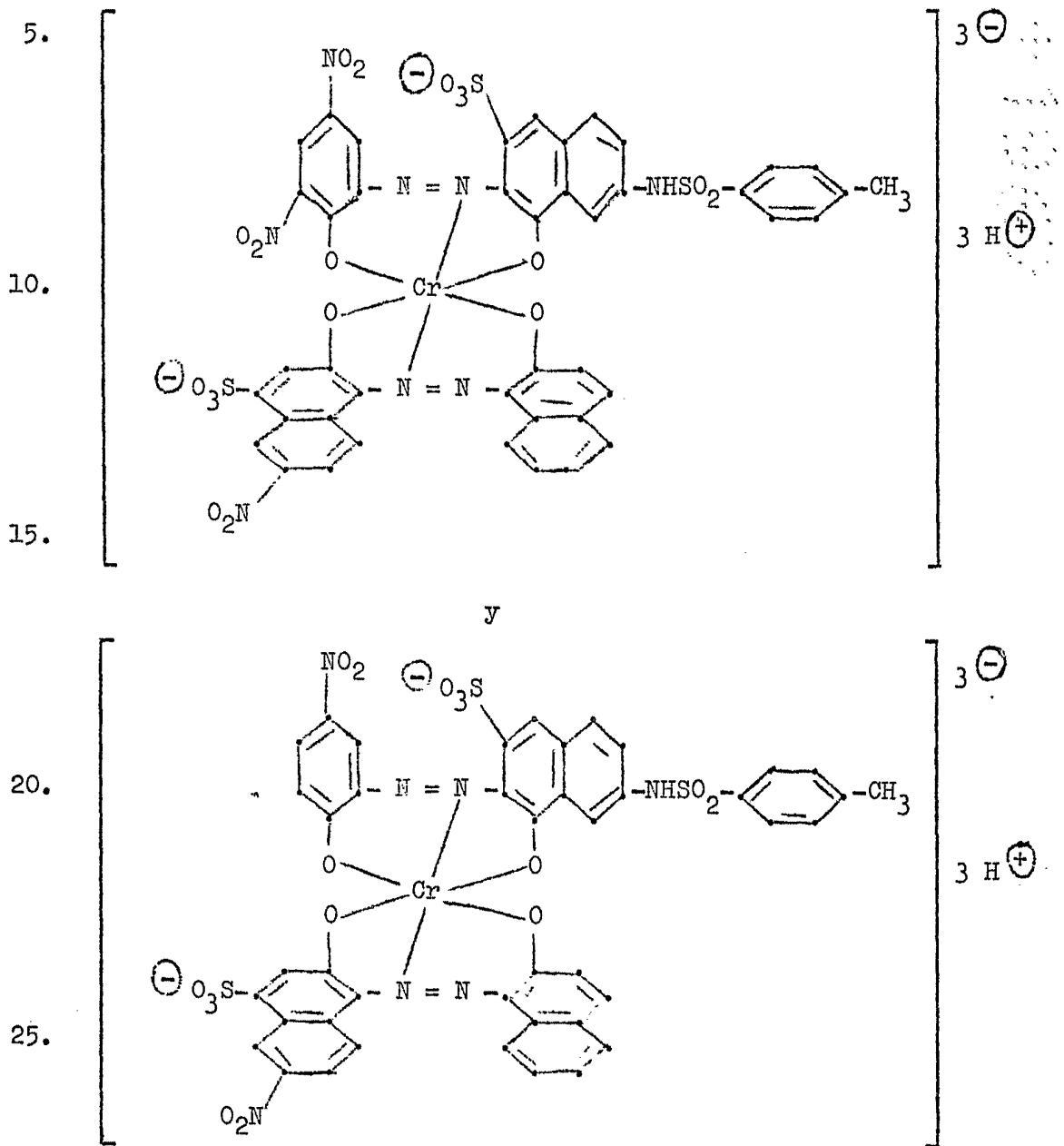
T A B L A II

I	II	III
5.	Nº Complejo 1:1- -crómico de :	Colorante monoazoico de la fórmula I
11	ácido 6-nitro-1- amino-2-hidroxinaf- talin-4-sulfónico → 2-hidroxinaf- talina	4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-acetilamino-1-hidroxinaftalin- -3-sulfónico
10.	12	"
ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen- -6-sulfónico → ácido 7-benzoilamino -1-hidroxinaftalin-3-sulfónico		
13	"	ácido 6-nitro-2-amino-1-hidroxibencen- -4-sulfónico → ácido 6-benzoilamino -1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
15.	14	"
5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-carbometoxiamino-1-hidroxinaf- talin-3-sulfónico		
15	"	4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 6-carboetoxiamino-1-hidroxi naftalin-3-sulfónico
20.	16	"
4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-acetilamino-1-hidroxinaf- talin-3-sulfónico		
17	ácido 1-amino-2- hidroxinaftalin-4- sulfónico → 2- hidroxinaftalina	4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-carbometoxiamino-1-hidroxi naftalin-3-sulfónico
25.	18	"
ácido 6-nitro-2-amino-1-hidroxibencen- -4-sulfónico → ácido 7-(3'-nitroben- zoilamino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico		



EJEMPLO 19

Mezcla de





en la proporción molar de 1:1.

- Se suspenden en 550 cc de agua 48,9 g del complejo 1:1-crómico del colorante monoazoico ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico \longrightarrow 2-hidroxinaftalina (obtenido según el Ejemplo 1), 30,2 g del colorante monoazoico 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno \longrightarrow ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico y 27,9 g del colorante monoazoico 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno \longrightarrow ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico. Ateniéndose a las condiciones de procedimiento indicadas en el Ejemplo 1, se obtiene una mezcla de las sales sódicas y potásicas de los ácidos colorantes cuyas fórmulas encabezan este ejemplo. La mezcla aparece en forma de polvo negro, que se disuelve en agua dando coloración gris y en ácido sulfúrico concentrado dando coloración gris violada. El producto tiñe el cuero de terciopelo (vitela) curtido al cromo y el cuero graneado curtido al cromo con tonos neutros uniformes, sólidos a la desfloración y a la luz.
20. Dicha mezcla de colorantes puede prepararse también disolviendo en agua, por separado, las sales sódicas o respectivamente potásicas de los ácidos colorantes cromados de las fórmulas antes indicadas, en la proporción molar que se desee, y precipitando a continuación por salificación con cloruro sódico y cloruro potásico.

La mezcla anterior puede obtenerse asimismo



por simple mixturación mecánica de los citados componentes colorantes cromados; por ejemplo, empleando aparatos apropiados para mezclar, como molinos de bolas, etc.

Si en lugar de 48,9 g del citado colorante

5. complejo 1:1-crómico se emplea uno de los colorantes complejos 1:1-crómicos indicados en la columna II de la Tabla III que sigue y en lugar de 30,2 g del colorante monoazoico 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno \longrightarrow ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico se
10. emplea un colorante monoazoico de los señalados en la columna III de la misma tabla, y si además en lugar de 27,9 g del colorante monoazoico 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno \longrightarrow ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico se emplea uno de los colorantes monoazoi-
15. cos expuestos en la columna III, siempre en las cantidades que indica la tabla, y se procede en lo demás tal como explica este ejemplo, se obtienen mezclas de los correspondientes colorantes complejos 2:1-crómicos, las cuales tienen el cuero con tonos grises de propiedades semejantes.



T A B L A III

I	II	III
Nº	Complejo 1:1- -crómico	Mezcla de colorantes monoazóicos de la fórmula I
5.	20 48,9 g (0,1 mol) del complejo 1:1-crómico de ácido 6-nitro-1- amino-2-hidroxinafta- lin-4-sulfónico → 2-hidroxinaftalina	15,1 g (0,025 moles) de 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-(4'-metilfenilsulfonil amino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico y 41,8 g (0,075 moles) de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)- 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
10.	21 "	45,3 g (0,075 moles) de 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-(4'-metilfenilsulfonil amino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico y 14,0 g (0,025 moles) de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)- 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
15.	22 "	29,5 g (0,05 moles) de 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-fenilsulfonilamino-1- hidroxinaftalin-3-sulfónico y 27,2 g (0,05 moles) de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-fenilsulfonilamino-1-hidrox- inaftalin-3-sulfónico
20.	23 44,4 g (0,1 mol) del complejo 1:1-crómico de ácido 1-amino-2- hidroxinaftalin-4-sul- fónico → 2-hidrox- inaftalina	30,2 g (0,05 moles) de 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-(4'-metilfenilsulfonila mino)-1-hidroxinaftalin-3-sulfónico y 27,9 g (0,05 moles) de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno → ácido 7-(4'-metilfenilsulfonilamino)- 1-hidroxinaftalin-3-sulfónico
25.		



E J E M P L O 24

100 g de un cuero de terciopelo (vitela) al cromo, secado y desflorado, se reablandan en un tambor giratorio durante dos horas, se enjuagan brevemente y se someten a

5. un tratamiento previo con 1000 cc de solución acuosa de amoníaco al 2 %, calentada a 50°, durante 10 minutos. A esta solución de tratamiento previo se hacen afluir, por el árbol hueco del tambor giratorio, 70 cc de una solución

10. acuosa, calentada a 50°, de 0,5 g de la mezcla colorante del Ejemplo 19, párrafo 1º, en 210 cc de agua. Se hace girar el tambor durante 10 minutos y luego se trata el baño tintóreo, por segunda vez, con 70 cc de la solución colorante citada antes. Al cabo de 20 minutos se trata el

15. baño tintóreo con los restantes 70 cc de la solución colorante que se ha descrito y, después de mover el tambor otros 20 minutos, con 10 cc de ácido fórmico al 8,5 %. Se deja girar el tambor durante 30 minutos todavía, se enjuaga a continuación el cuero y se le seca.

20. La tintura gris, neutra y uniforme, que se obtiene de este modo tiene en general buenas propiedades de solidez. La penetración del tinte en el cuero es buena y después de la redesfloración del cuero secado la tintura apenas se modifica en el matiz, gracias a su buena solidez a la desfloración.

25. Se obtienen resultados semejantes con una mezcla



de colorantes azoicos cromados conforme a los Ejemplos 20 a 22, en vez de la mezcla de colorantes aquí empleada, actuando por el mismo procedimiento.

5. Si en lugar de la mezcla de colorantes se emplea un colorante homogéneo conforme a los Ejemplos 1 a 18, se obtienen, procediendo en lo demás igual que en este ejemplo, tonos grises algo más rojizos o verdosos.

EJEMPLO 25

10. En un tambor giratorio se tratan en 250 cc de agua caliente a 50° 100 g de cuero graneado curtido al cromo, plegado, y luego se agregan 20 cc de una solución acuosa, calentada a 50°, que contiene 0,1 g del preparado tintóreo según el Ejemplo 24. Se deja girar el tambor du-
15. rante 5 minutos se añaden al baño tintóreo, por el árbol hueco, otros 20 cc de una solución acuosa colorante que contiene 0,1 g de dicho preparado. Después de mover el tambor durante 15 minutos todavía, se vierten en el baño tintóreo, también por el árbol hueco, 0,2 cc de ácido fór-
20. mico al 8,5 % y se hace girar el tambor a 50° durante 20 minutos más. A continuación se enjuaga el cuero teñido y se le ablanda en baño fresco de la manera ordinaria.

25. Con solo esta tintura al 0,5 % se obtiene ya un tono gris subido sobre el cuero graneado curtido al cromo.

Se logran resultados semejantes si, en lugar

21



de la mezcla colorante aquí citada, se emplea una de los Ejemplos 20 a 23 y se procede en lo demás tal como se ha expuesto en este ejemplo.

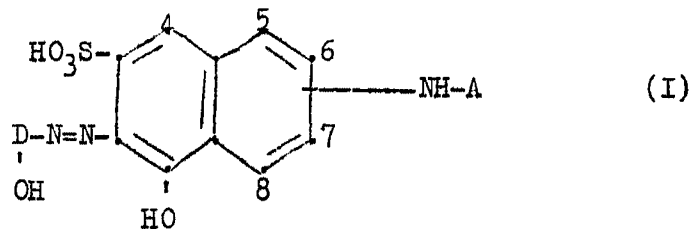
- Si, actuando en lo demás por el mismo procedimiento aquí indicado, se emplea en lugar de la mezcla de colorantes mencionada un colorante homogéneo correspondiente a los Ejemplos 1 a 18, se obtienen tonos grises algo más rojizos o verdosos.
-



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 16053/65 del 22 de Noviembre de 1965:

1. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos cromados, caracterizado por hacerse reaccionar un colorante azoico de la fórmula I



en la que

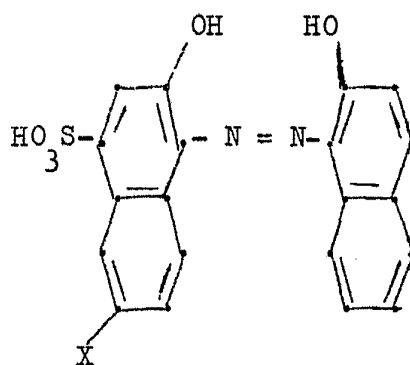
- 15.
- D significa un radical nitrofenilénico, insulfonado o sulfonado, que contiene el grupo hidroxílico en posición orto respecto al enlace azoico, mientras que

A significa un radical acílico,



y un colorante azoico de la fórmula II

5.

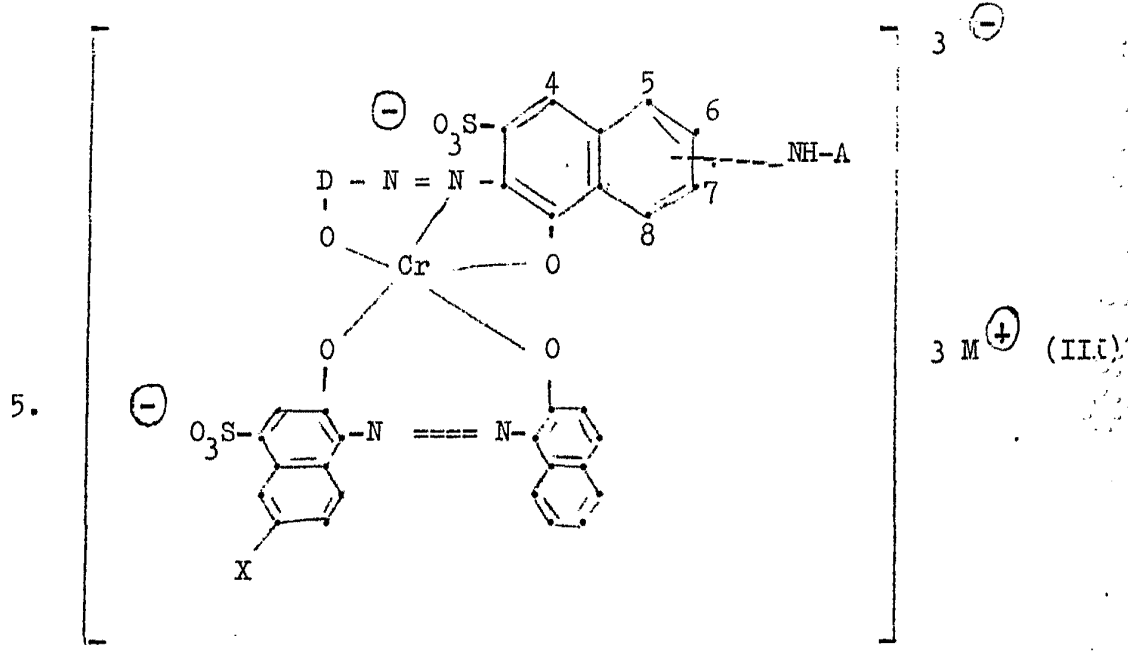


(II)

en la que

10.

X significa hidrógeno o el grupo nitro,
con un agente inductor de un átomo de cromo trivalente,
para formar un colorante complejo de la fórmula III



10.

en la que

D y A tienen el significado expuesto en la fórmula I;

X tiene el significado expuesto en la fórmula II;

y

M \oplus significa un catión.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de un colorante azoico de la fórmula I en el que el grupo -NH-A ocupa una de las dos posiciones



beta del anillo naftalínico.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el empleo de un colorante azoico de la fórmula I en el que A significa un radical sulfonílico alifático o aromático.
5. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el empleo de un colorante azoico de la fórmula I en el que A representa un radical arilsulfonílico mononuclear y el grupo -NH-A ocupa la posición 7 del anillo naftalínico.
10. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el empleo de un colorante azoico de la fórmula I en el que D significa el radical 4,6-dinitro-1,2-fenilénico que presenta el grupo hidroxílico en la posición 1 y en enlace azoico en la posición 2.
15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el empleo de un colorante azoico de la fórmula I en el que D significa el radical 4-nitro-1,2-fenilénico que presenta el grupo hidroxílico en la posición 1 y el enlace azoico en la posición 2.



7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de un colorante azoico de la fórmula II en el que X significa el grupo nitro.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar primeramente un colorante azoico de la fórmula II, en medio ácido-acuoso, con un agente introductor de cromo, para formar el compuesto complejo 1:1-crómico, y adicionarse luego a este complejo de cromo la cantidad equivalente de colorante azoico de la fórmula I, para formar el colorante complejo crómico de la fórmula III.

9. Procedimiento para la preparación de colorantes azoicos cromados.

15. Según se describe reivindica en la presente memoria que consta de 27 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de noviembre de 1966

P.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOQUÍ SANZ HERRERO