

Case 1-9402/+



437441

PATENTE
DE
INVENCION

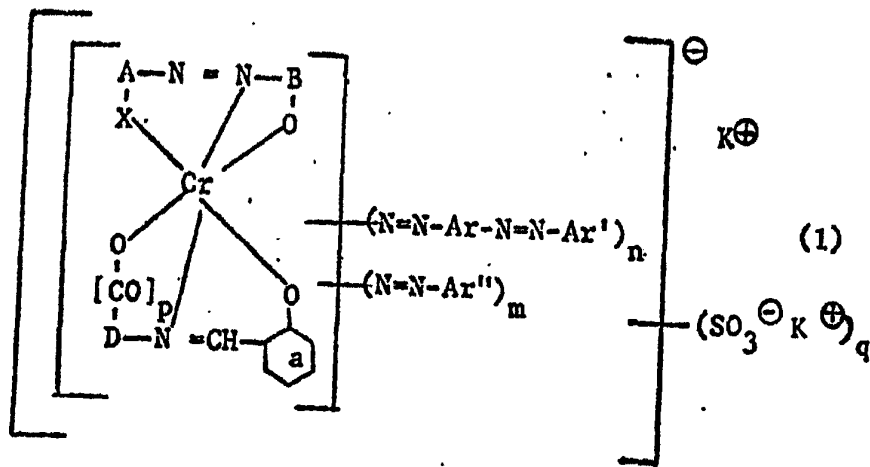
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES COMPLEJOS DE CROMO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a colorantes complejos de cromo 1:2 de la fórmula

5.





en la que

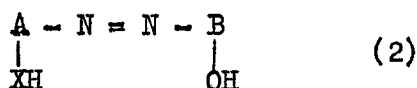
5. A es el radical de un componente diazoico de la serie bencénica o naftalínica, el cual lleva el grupo complejador X en posición orto respecto al grupo azoico,
- B significa el radical de un componente de copulación que copula en posición orto respecto al grupo oxi,
10. D es el radical de una amina de la serie bencénica o naftalínica, el cual lleva el grupo complejador en posición orto respecto al grupo azoico,
- X significa un átomo de oxígeno o un grupo $-CO-O$,
15. Ar significa un radical carbocíclico aromático, Ar' y Ar'' significan un radical aromático, carbocíclico o heterocíclico,
- q significa un número entero por valor de 0 a 5,
- n significa un número entero por valor de 1 a 3,
20. m significa un número entero por valor de 0 a 2, y
- p significa 0 ó 1, además de que
- n + m puede ser a lo sumo 3,
25. el anillo bencénico
- a puede llevar otro anillo bencénico yuxtapuesto más o estar substituído con halógeno, nitro, alquilo y alcoxilo (en particular, alquilo y alcoxilo de peso molecular bajo)



^y
K⁺ es un catión.

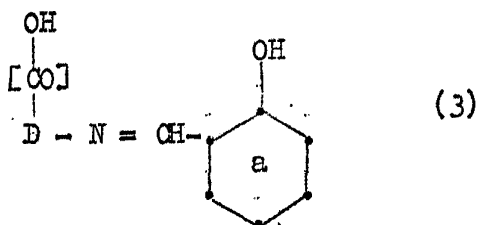
5. La expresión "de peso molecular bajo" designa aquí grupos con 1 a 4 átomos de C; la expresión "arilo" significa en particular fenilo y fenilo substituido con halógeno, con nitro o con alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo; y con "aralquilo" se indica sobre todo el grupo bencílico.

10. Los colorantes de la fórmula (1) se obtienen convirtiendo un colorante de la fórmula



6

15.



donde los símbolos

20.

A, B, X, D, p y a

tienen el mismo significado que en la fórmula (1)

y ambas moléculas de colorante, juntas, llevan de 0 a 5 grupos sulfónicos y contienen 1 a 3 grupos disazoicos de la fórmula

25.



o un grupo disazoico de la fórmula (4) y uno o dos grupos

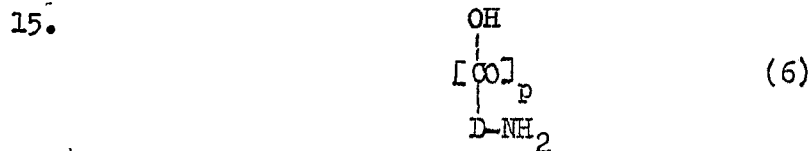


monoazoicos de la fórmula

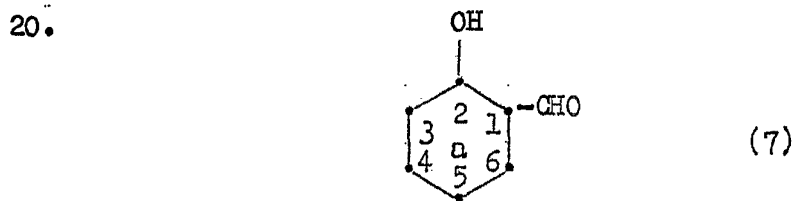


5. o bien dos grupos disazoicos de la fórmula (4) y un grupo monoazoico de la fórmula (5), con un agente donador de cromo en el complejo de cromo 1:1 y haciendo reaccionar éste a continuación con el colorante no metalizado de la fórmula (3) o (2), para formar el complejo de cromo 1:2.

10. De preferencia se forma el complejo 1:1 del colorante azoico de la fórmula (2) y se adiciona a éste el colorante azometínico. En lugar del colorante de la fórmula (3) pueden utilizarse también, ya que forman con facilidad colorantes azometínicos, los eductos respectivos, o sea las aminas de la fórmula



y los aldehidos de la fórmula



25. en cuyo caso, eventualmente, grupos de la fórmula (4) y la (5) unidos al anillo a y al radical D se hallan ya en estos productos de partida.



- En lugar de los grupos capacitados para la complejación, pueden los colorantes, especialmente los de la fórmula (2), llevar substituyentes convertibles en grupos metalizables, como, por ejemplo grupos alco-
5. xílicos de peso molecular bajo, y en particular grupos metoxílicos, siempre que de éstos se forme en la cromación un grupo metalizable (por ejemplo, un grupo hidroxílico). En calidad de grupos complejadores se prefieren los grupos hidroxílicos.
10. Se emplean con preferencia compuestos azo-
motínicos que contengan solamente un radical de la fórmula (4), que se halle sobre todo en posición 3 ó 5 del anillo a, o sea en posición orto o para respecto al grupo hidroxílico; se profiere la posición para.
15. En las fórmulas (4) y (5), Ar, Ar' y Ar'' significan radicales benzoínicos o naftalínicos, y Ar' y Ar'' también radicales heterocíclicos; por ejemplo, radicales de tiazolilo, benzotiazolilo, tiadiazolilo, benzoisotiazolilo, imidazolilo, benzoimidazolilo, pirazolilo, triazolilo, naftotiazolilo, quinolinilo, piri-
20. dinilo, indazolilo, oxazolilo o benzoxazolilo. Los radicales Ar' y Ar'' pueden llevar todos los substituyentes usuales en los componentes diazoicos; pero preferentemente Ar y Ar' son grupos fenílicos o naftílicos, eventualmente substituídos con cloro, bromo, grupos de
25. nitro, sulfo, sulfonamido y sulfonamido N-mono o N,N-disubstituído, grupos sulfónicos y grupos alquílicos o alcoxílicos de peso molecular bajo. Ar es de preferencia un radical fenílico o naftilónico, en cuyo caso entran



en cuenta principalmente como substituyentes los radicales alquílicos o alcóxílicos de peso molecular bajo, como, por ejemplo, metilo, etilo y metoxilo.

- Los colorantes de la fórmula (2) son preparables por copulación, de manera conocida. El radical A puede ser un radical de la serie bencénica o naftalínica y llevar, además del grupo complejador, los substituyentes habituales, como, por ejemplo, cloro, bromo, grupos de ciano, nitro, alquilo de peso molecular bajo, alcóxilo de peso molecular bajo, ariloxilo (sobre todo fenoxilo), sulfato, sulfonamido y sulfonamido N-mono- o N,N-di-substituído, grupos sulfónicos (en particular grupos alquilsulfónicos de peso molecular bajo) y grupos de acilamino.
5. La expresión "acilamino" designa aquí grupos amínicos que están substituídos con radicales acílicos de ácidos sulfónicos alifáticos o aromáticos y en particular de ácidos carboxílicos o de ésteres monoalquílicos o monoarílicos de ácido carbónico. La expresión "acilo" comprende pues los grupos de peso molecular bajo de alcanóilo, alcóxicarbonilo y alquilsulfinilo, como el grupo de acetilo, de cloroacetilo, de propionilo, de butirilo, de metoxicarbonilo, de etoxicarbonilo, de metilsulfonilo o de etilsulfonilo, lo mismo que los grupos de aróilo, de ariloxicarbonilo y de arilsulfonilo, como, por ejemplo, el grupo de benzóilo, de clorobenzóilo, de metilbenzóilo, de nitrobenzóilo, de fenoxicarbonilo, de fenilsulfonilo o de p-metilfenilsulfonilo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



Grupos de acilamino preferidos son los grupos de peso molecular bajo de alcanoilamino y de alcoxicarbonilamino o los grupos, eventualmente substituidos, de benzoilamino.

- Como grupos de sulfonamido mono- o di-substituidos cabe citar sobre todo los grupos sulfonamídicos substituidos con radicales de peso molecular bajo de alquilo, hidroxialquilo, alcoxialquilo, cianoalquilo, aralquilo, cicloalquilo (en particular, ciclohexilo), aralquilo (en particular, bencilo) o arilo. En calidad de grupos sulfónicos entran en cuenta sobre todo los grupos de peso molecular bajo de alquilsulfonilo, los grupos de peso molecular bajo de alquilsulfonilo substituido con hidroxilo, cloro o alcoxilo de peso molecular bajo; y los grupos de fenilsulfonilo, clorofenilsulfonilo, metilfenilsulfonilo, nitrofenilsulfonilo, metoxifenilsulfonilo o bencilulfonilo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Componentes diazocicos apropiados de colorantes de la fórmula (2) son, por ejemplo, el ácido antranílico, el ácido 4-sulfo- y 4-sulfonamido-antranílico, el 2-amino-1-hidroxibenceno, el 2-amino-1-etoxibenceno, el 4-cloro- y 4,6-dicloro-2-amino-1-hidroxibenceno, el 4- o 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, el 4-cloro- y 4-metil- o 4-acetilamino-6-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, el 6-acetilamino- y 6-cloro-4-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno, el 4-ciano-2-amino-1-hidroxibenceno, el 4-metoxi-2-amino-1-hidroxibenceno, la 2-amino-1-hidroxibencen-5-metil- y 5-bencil-sulfona, la 2-amino-1-hidroxibencen-4-metil-, -etil-, -cloro-metil- y butil-sulfona, la 5-nitro- y 6-nitro-2-amino-
- 20.
- 25.



5. -1-hidroxibencon-4-motilsulfona, la 2-amino-1-hidroxi-bencon-4- o -5-sulfamida, -sulfo-N-metil- y -sulfo-N-beta-hidroxi-etilamida, la 2-amino-1-metoxibencon-4-sulfanilida, el 4-metoxi-5-cloro-2-amino-1-hidroxi-bencono, el 4-metil-2-amino-1-hidroxibencono, el 4-cloro-5-nitro-2-amino-1-hidroxibencono, el 3,4,6-tricloro-2-amino-1-hidroxibencono, el 6-acetilamino-4-cloro-2-amino-1-hidroxibencono, el 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibencono, la amida de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencon-5- o -6-sulfónico, la 4- o 5-cloroanisidina, la 4- o 5-nitroanisidina, la 2-metoxi-5-metil-anilina, la 2,5-dimetoxianilina, la 2-amino-1-hidroxibencon-4-sulfoantranilida, el ácido 2-amino-1-hidroxibencon-4- o -5-sulfónico, el ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencon-5- o -6-sulfónico, el ácido 5-nitro- o 6-nitro-2-amino-1-hidroxibencon-4-sulfónico, el ácido 6-cloro-2-amino-1-hidroxibencon-4-sulfónico, el ácido anisidin-4- o -5-sulfónico, el ácido 1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico, el ácido 1-amino-2-hidroxi-naftalin-6-nitro-4-sulfónico, el 4-(2'-, 3'- o 4'-sulfofenilazo)-2-amino-1-hidroxibencono, el 4-(3'-sulfonamidofenilazo)-2-amino-1-hidroxibencono y el 4-(4'-fenilazofenilazo)-2-amino-1-hidroxibencono,

25. El radical B puede derivarse especialmente de los grupos siguientes de componentes de copulación:

- naftenos, que eventualmente están substituídos con grupos sulfonamídicos y sulfónicos
- N-mono- o N,N-disubstituídos con cloro, acilamino, amino, sulfo o sulfonamido, en cuyo caso estos grupos



- tienen el mismo significado que se les ha asignado antes;
- 5-pirazolonas que tienen en la posición 1 un radical fenílico o naftílico, substituído eventualmente con cloro, nitro, grupos alquílicos y alcoxílicos de peso molecular bajo, grupos sulfonamídicos, grupos sulfonamídicos N-alquilados, grupos sulfónicos o en particular grupos sulfo;
 - 5. - anilidas de ácido acetoacético y de ácido benzoil-acético, que eventualmente pueden estar substituídas en el núcleo anilídico con cloro, bromo, grupos alquílicos o alcoxílicos de peso molecular bajo, grupos sulfónicos, grupos sulfonamídicos, grupos sulfonamídicos N-mono- o N,N-di-substituídos y grupos sulfo;
 - 10. - fenoles que están substituídos con grupos acilamínicos de peso molecular bajo y/o con grupos alquílicos, preferentemente de 1 a 5 átomos de C, y que copulan en posición orto;
 - 15. - 2,6-dihidroxi-3-ciano- o -carbonamido-4-alquilpiridina y 6-hidroxi-2-piridonas que están substituídas en posición 1 por alquilo de peso molecular bajo, eventualmente substituído (por ejemplo, metilo, isopropilo, beta-hidroxietilo, beta-aminoctilo o gamma-isopropoxipropilo) y que llevan en la posición 3 un grupo de ciano o de carbonamido y en la posición 4 un grupo alquílico de peso molecular bajo (en particular, metilo).
 - 20. -
 - 25. -

Ejemplos de tales componentes de copulación



son:

- 2-naftono,
- 1,3- o 1,5-dihidroxi-naftalina,
- 2-naften-6-sulfonamida,
- 5. 2-naften-6-beta-hidroxi-etilsulfona,
- 1-nafteno,
- 1-acetil-amino-7-nafteno,
- 1-propionil-amino-7-nafteno,
- 1-carbomotoxi-amino-7-nafteno,
- 10. 1-carboetoxi-amino-7-nafteno,
- 1-carbopropoxi-amino-7-nafteno,
- 1-dimetilaminosulfonil-amino-7-nafteno,
- 6-acetil-2-nafteno,
- ácido 2-naften-3-, -4-, -5-, -6-, -7- o -8-sulfónico,
- 15. ácido 1-naften-3-, -4- o -5-sulfónico,
- 4-acetil-2-nafteno,
- 4-metoxi-1-nafteno,
- 4-acetil-1-nafteno,
- 1-naften-3-, -4- o -5-sulfonamida,
- 20. 2-naften-3-, -4-, -5-, -6-, -7- o -8-sulfonamida,
- 5,8-dicloro-1-nafteno,
- 5-cloro-1-nafteno,
- 1,3-dimetil-pirazol-5-ona,
- 1-fenil-3-metil-pirazol-5-ona,
- 25. 1-(2', 3', o 4'-metilfenil)-3-metil-pirazol-5-ona,
- ácido 1-fenilpirazolon-3-carboxílico,
- amida de ácido 1-fenilpirazolon-3-carboxílico,
- 1-(2', 3'- o 4'-sulfofenil)-3-metil-pirazol-5-ona,
- 1-(2'- o 4'-metoxifenil)-3-metil-pirazol-5-ona,



- 1-(2'-, 3'- o 4'-clorofenil)-3-metil-pirazol-5-ona,
1-(2'-, 3'- o 4'-nitrofenil)-3-metil-pirazol-5-ona,
1-(2'-, 5'- o 3'-, 4'-diclorofenil)-3-metil-pirazol-
-5-ona,
5. 1-(2'-, 3'- o 4'-sulfamoilfenil)-3-metil-pirazol-5-ona,
1-(2', 5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-pirazol-5-ona,
1-(2'-, 3'- o 4'-metilsulfonilfenil)-3-metil-pirazol-
-5-ona,
acetoacetanilida,
10. ácido acetoacetanilido-4-sulfónico,
acetoacet-o-anisidida,
acetoacet-o-toluidida,
acetoacet-o-cloroanilida,
acetoacetanilido-3- o -4-sulfonamida,
15. acetoacet-m-xilidida,
totralol,
4-metilfenol,
3-dialquilaminofenol (en particular, 3-dimetilamino-
y 3-dietilamino-fenol),
20. 4-butilfenol,
4-amilfenol (en particular, 4-torciamilfenol),
2-isopropil-4-metilfenol,
2- o 3-acetilamino-4-metilfenol,
2-metoxicarbonilamino-4-metilfenol,
25. 2-etoxicarbonilamino-4-metilfenol,
2,4-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol,
2,6-dihidroxi-3-ciano-4-metilpiridina,
1-metil-3-ciano-4-etil-6-hidroxipiridona,
1-fenil-3-carbonamido-4-metil-6-hidroxipiridona.



El componente de copulación extensamente preferido para los compuestos azoicos de la fórmula (2) es el beta-nafteno.

- Para la preparación de los colorantes azom-
5. tónicos de la fórmula (3) son aptas igualmente las aminas de la serie benecónica o naftalínica, descritas al tratar de la preparación de los colorantes azoicos de la fórmula (2), que además del grupo complejador OH o COOH llevan los substituyentes usuales, como, por ejemplo,
10. cloro, bromo, grupos de ciano, nitro, alquilo de peso molecular bajo, alcóxilo de peso molecular bajo, ariloxilo (sobre todo fonoxilo), sulfato, sulfonamido y sulfonamido N-mono- o N,N-di-substituido, grupos sulfónicos y grupos acilamínicos.

15. Aldehídos de la fórmula (7) apropiados son, por ejemplo:

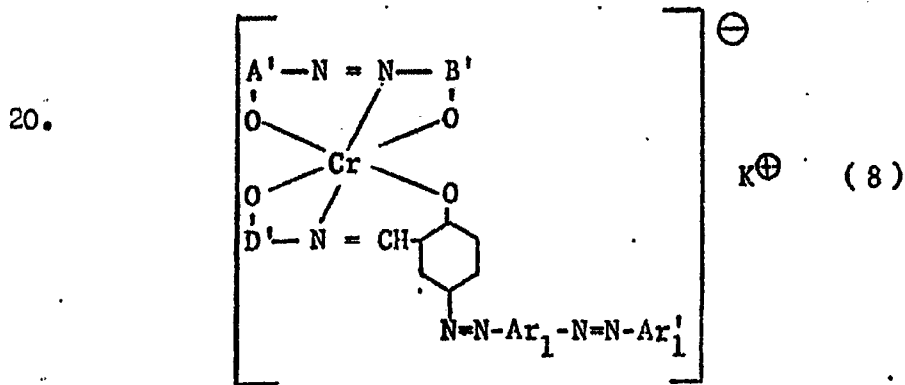
- 2-hidroxinaftaldehído,
1-hidroxi-2-naftaldehído,
2-hidroxibenzoaldehído,
20. 5-metil-2-hidroxibenzoaldehído,
3,5-dimetil-2-hidroxibenzoaldehído,
5-butil-2-hidroxibenzoaldehído,
5-cloro- o -bromo-2-hidroxibenzoaldehído,
5-sulfato-2-hidroxibenzoaldehído,
25. 3,5-dicloro-2-hidroxibenzoaldehído,
3-cloro-5-metil-2-hidroxibenzoaldehído,
3-metil-5-cloro-2-hidroxibenzoaldehído,
así como, sobre todo, los aldehídos respectivos substituidos en posición 3 ó 5 con un grupo azoico o disazoico



de la fórmula (4) o (5). La introducción de un grupo azoico o disazoico en dichos o-hidroxialdehidos se realiza de la manera ordinaria, copulando con un aldehído un compuesto $Ar^I-N=N-Ar-N_2^+$ o $Ar^{II}-N_2^+$.

- 5. Estos compuestos se derivan preferentemente de naftilaminas, y en particular de anilinas, como, por ejemplo, la alfa-naftilamina, la 4,8-disulfo-beta-naftilamina, la 6,8-disulfo-beta-naftilamina, el ácido alfa-naftilamin-4- o -8-sulfónico, la m-aminobencen-sulfamida, la anilina, la 2-, 3- o 4-sulfoanilina, la 4-nitroanilina, la toluidina, la anisidina, la 4-cloroanilina, la 4-cloro-3-sulfoanilina, la 4-nitro-2-sulfoanilina, la 4-metil-3-sulfoanilina o la 2-nitro-4-sulfoanilina.

- 15. El grupo preferido de los colorantes de este invento está constituido por los de la fórmula



25.

en la que

A^I y D^I, independientemente uno de otro, son cada



5. uno un radical fenílico o naftílico, eventualmente substituído con grupos sulfo, sulfonamido, sulfonamido mono- o di-substituído o sulfónicos (en particular, el grupo metilsulfónico), cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo de peso molecular bajo y alcoxilo de peso molecular bajo,
10. B' es un radical fenílico, eventualmente substituído en posición 4 con alquilo de peso molecular bajo o acilamino; un radical naftílico, eventualmente substituído con cloro, grupos sulfo o sulfonamido, sulfonamino mono- o di-substituído o sulfónicos o grupos acilamínicos (en particular, el radical beta-naftílico); el radical de una 15. 1-aril-3-metil-pirazol-5-ona o el radical de una anilida de ácido aceto- o benzoil-acético, eventualmente substituída en el núcleo anilídico con grupos sulfo, nitro, sulfonamido, 20. sulfonamido mono- o di-substituído o sulfónicos, cloro, bromo, alquilo de peso molecular bajo y alcoxilo de peso molecular bajo,
25. Ar₁ es un radical fenilénico, eventualmente substituído con alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo, o un radical naftilénico, eventualmente substituído con sulfo,
- Ar₁' significa un radical fenílico o naftílico, eventualmente substituído con cloro, bromo, grupos de nitro, sulfo, sulfonamido, sulfo-



namido mono- o di-substituido o sulfónicos
o grupo de alquilo o alcoxilo de peso
molecular bajo

y

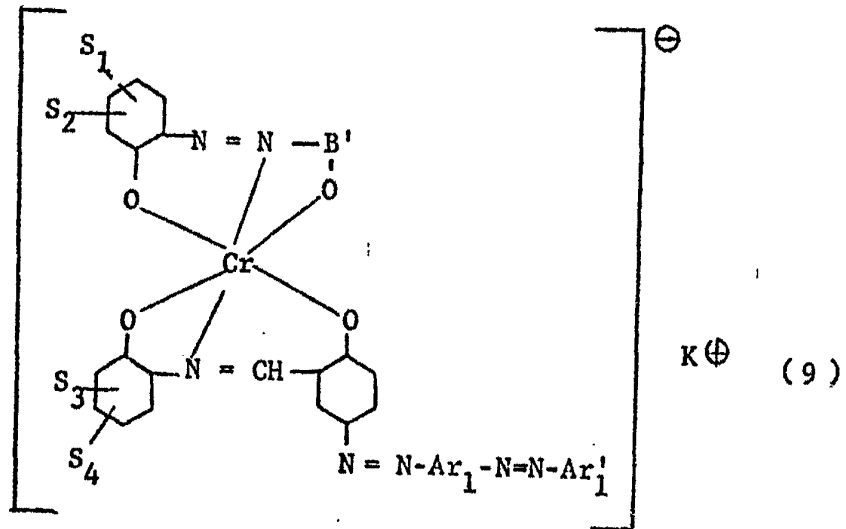
5. K^+ es un cation.

Tienen interés muy grande para la tinción
del cuero, entre los colorantes de este invento, los de
la fórmula

10.

15.

20.



en la que los radicales

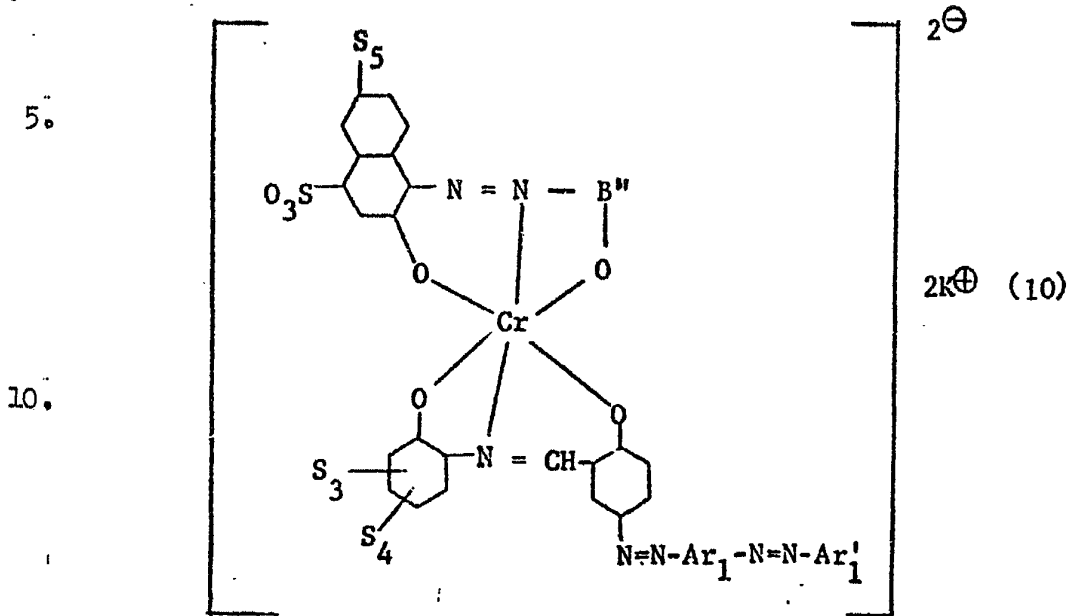
S_1, S_2, S_3 y S_4

25.

significan cada uno hidrógeno, grupos de
sulfo, sulfonamido, sulfonamido mono- o
di-substituido o metilsulfona, nitro, ciano,
cloro, bromo, alquilo de peso molecular bajo
o alcoxilo de peso molecular bajo,



y los de la fórmula



15.

en la que

S₃ y S₄ tienen el mismo significado que antes,

S₅ significa hidrógeno/nitro,

B'' significa el radical de un alfa-nafteno, un beta-nafteno o una 1-aril-3-metil-5-pirazolona

20.

y

Ar₁ y Ar₁' tienen el mismo significado que en la fórmula (8).

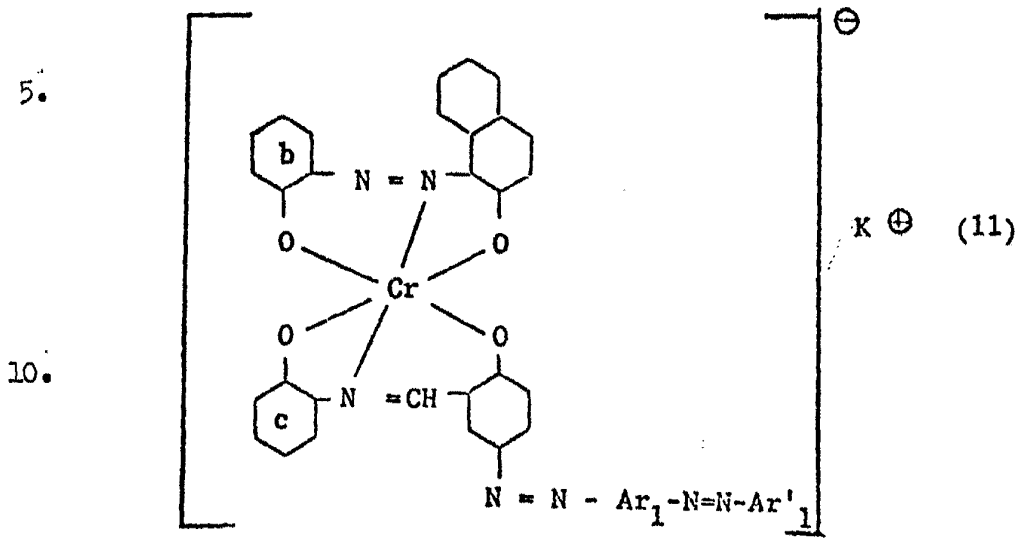
25.

Tienen asimismo importancia los colorantes correspondientes a las fórmulas (9) y (10) pero que en el componente azometínico contienen, en lugar del radical aminofenólico, el radical del ácido antranílico.

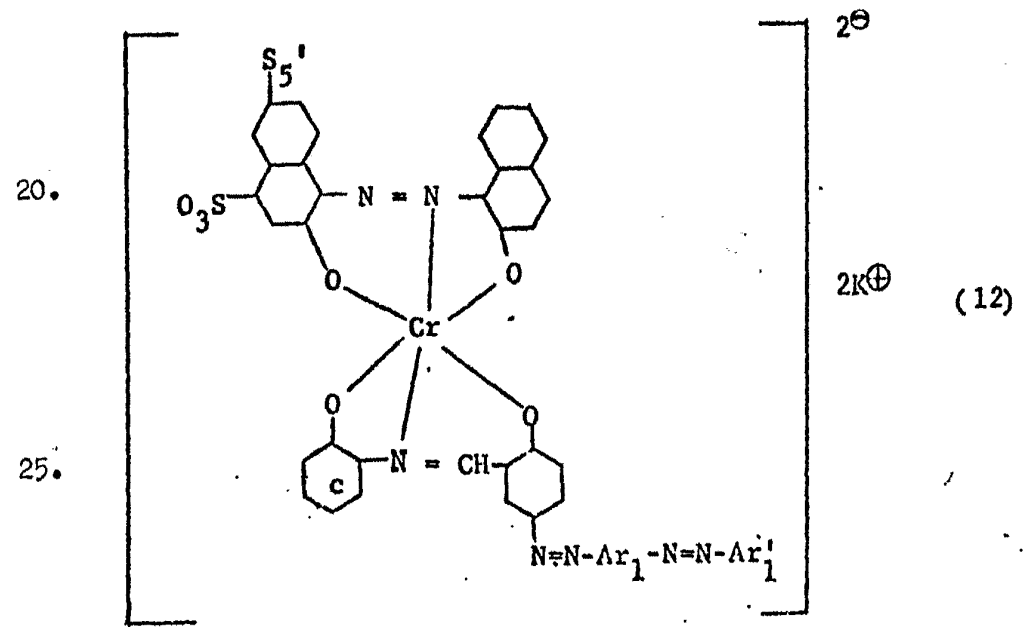
Por su buena asoquibilidad y propiedades



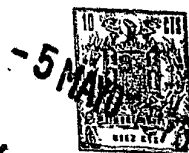
tintóreas son todavía colorantes especialmente preferidos
en dichos grupos los colorantes de la fórmula



15. y los de la fórmula



donde los anillos bencénicos



- b y c, independientemente uno de otro, están sustituidos cada uno con un grupo de nitro, metilsulfonilo o sulfo o con un grupo de nitro y metilsulfonilo o sulfo,
5. S_5 es hidrógeno o nitro

y

Ar_1 , Ar_1' y K^+ significan lo mismo que en la fórmula (8).

Por molécula de colorante estos colorantes preferidos deben contener de uno a tres grupos sulfo.

10. La conversión del colorante monoazoico de la fórmula (2) o del colorante azometínico de la fórmula (3) en el complejo de cromo 1:1 se efectúa por los métodos usuales, ya conocidos; por ejemplo, haciendo reaccionar con una sal del cromo trivalente (como el formiato de cromo, el sulfato de cromo, el hexahidrato de cloruro de cromo o el fluoruro de cromo) a temperatura de ebullición, o eventualmente a temperaturas superiores a 100°C. El cromo trivalente puede producirse también en la mezcla reaccional a partir de
15. compuestos de cromo VI (por ejemplo, cromato) si al mismo tiempo se añade un agente reductor. La metalización puede realizarse en disolventes acuosos, orgánico-acuosos o puramente orgánicos, como alcoholes o cetonas.

- La reacción del complejo de cromo 1:1 del
25. colorante de la fórmula (2) o (3) con el colorante desmetalizado de la fórmula (3) o (2), o respectivamente la reacción de crisol único entre un complejo de cromo 1:1 de un colorante de la fórmula (2), una amina de la fórmula (6) y un aldehído de la fórmula (7), se efectúa



- convenientemente en medio neutro hasta débilmente, alcalino, en recipiente abierto o cerrado y a temperatura elevada (por ejemplo, a temperaturas entre 50 y 120° C). Se puede actuar en disolventes orgánicos (por ejemplo, alcoholes o cetonas) o en solución acuosa, en cuyo caso adiciones de disolventes (como, por ejemplo, de alcoholes, formamida, etc.), pueden eventualmente favorecer la conversión. Se recomienda por lo general hacer reaccionar entre sí las cantidades más equivalentes que sea posible del complejo cromado 1:1 y del colorante desmetalizado, y la relación molecular conveniente entre colorante desmetalizado y complejo 1:1 es de 0,85 : 1 a lo menos y de 1 : 0,85 a lo sumo; un exceso de colorante metalizado resulta normalmente menos desventajoso que un exceso de colorante desmetalizado. Cuanto más cercana a 1:1 es esta relación, tanto más ventajoso resulta por lo general el resultado.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los nuevos complejos mixtos cromados obtenibles por este procedimiento se aíslan ventajosamente en forma de sus sales, en particular las alcalinas (sobre todo las sódicas) o también las amónicas o las sales de aminas orgánicas con átomos de nitrógeno cargado positivamente. Sirven para teñir materiales orgánicos de las más diversas clases. Los colorantes insolubles en agua se emplean sobre todo para teñir material textil de poliamida, así como para teñir lacas y barnices, papel, masas para hilar de viscosa, poliamida, éteres de celulosa y ésteres de celulosa, etc.
- 20.
- 25.

Para la tinción y la estampación de material



textil se utilizan en forma dispersa, en cuyo caso pueden emplearse los dispersantes usuales.

- Los colorantes solubles en agua son principalmente colorantes para cueros y géneros textiles y se prestan para teñir la lana y la seda, las fibras de caseína, de superpoliamida y de superpoliuretano y en particular el cuero y las pieles. Los nuevos colorantes pueden servir también para la estampación de dichos materiales. Sobre todo en forma de sus sales alcalinas (por ejemplo, sódicas o potásicas) tienen buena solubilidad en agua y son aptos para teñir en baño neutro o débilmente ácido (por ejemplo, acidificado con ácido acético). Para la tinción y la estampación de materiales textiles se emplean sobre todo los colorantes con 1 a 3 grupos sulfo, mientras que para el cuero son aptos también los de 4 y 5 grupos sulfo. Estos colorantes pueden contener los agentes de enzabazamiento usuales y emplearse con los agentes auxiliares habituales. En la tinción de géneros textiles con los colorantes que contienen más de un grupo sulfo, se recomienda la adición de un agente igualador (por ejemplo, UNIPEROL o ALBEGAL A).

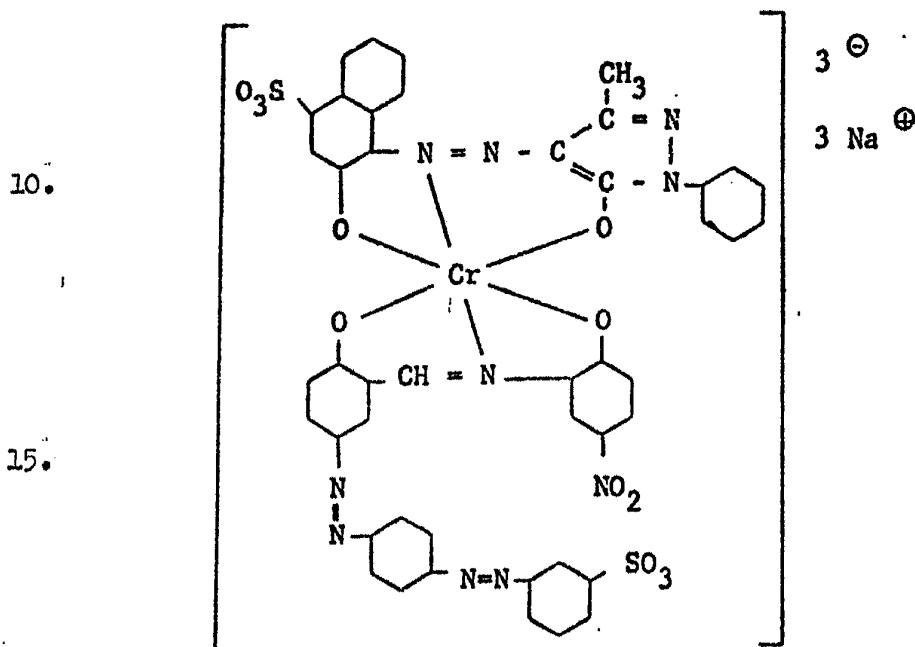
- Los nuevos colorantes se distinguen sobre todo por su buena capacidad de cubrimiento sobre el cuero y al mismo tiempo buenas propiedades de solidez. Dan tinturas iguales con buena resistencia a la luz, al lavado, al agua, al sudor, a los álcalis, a los ácidos, a la difusión y al frote. Proporcionan tinturas con gran resistencia a la luz y a la mojadura también sobre



los materiales de poliamida. Se obtienen matices pardo-amarillos hasta pardos oscuros marcadamente vigorosos.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1



42,4 partes del colorante monoazoico a base de ácido 1-amino-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico diazoado y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona se agitan a temperatura de 120 a 125°C con 26,65 partes de hexahidrato de cloruro de cromo en 500 volúmenes de etilenglicol hasta que el compuesto de partida se ha desvanecido. A continuación, la solución del colorante complejo crómico del tipo de 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante



5. se trata con 15,4 partes de 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-boncono, 41 partes del producto de copulación a base de ácido 4-amino-azoboncon-3'-sulfónico diazoado y aldehído salicílico y 80 volúmenes de solución de sosa al 20% y se agita durante 1 a 2 horas más, a temperatura de 80 a 85°C, para la adición. Terminada la reacción, se precipita por adición de solución saturada de cloruro sódico el colorante cromado asimétrico, se lo separa por filtración y se lo seca dando color rojo pardo y que en baño débilmente ácido tiñe el cuero en tonos rojopardos de buenas propiedades generales de solidez.

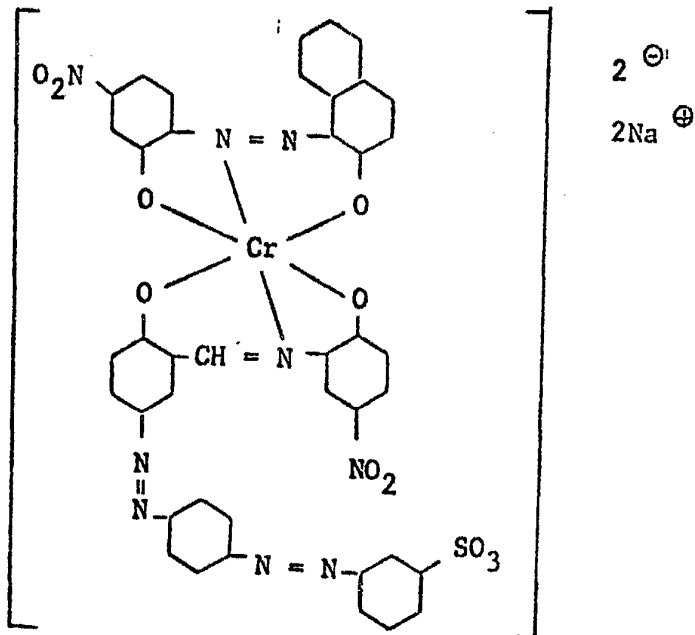
10.

Ejemplo 2

15.

20.

25.

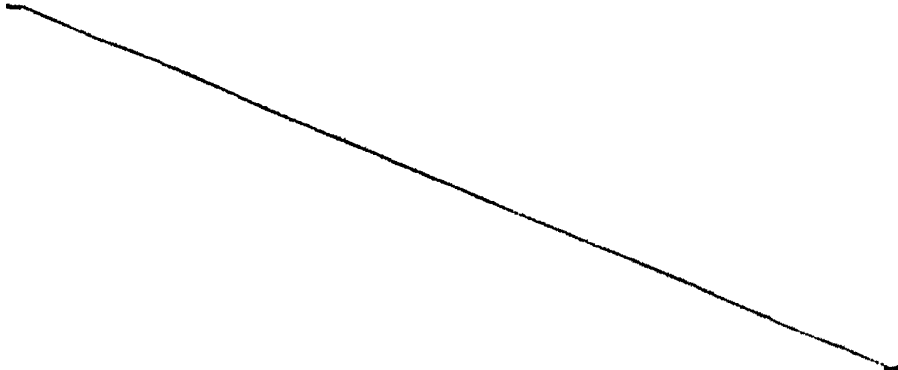


Se suspenden en 500 volúmenes de etilenglicol

- 5 MAYO

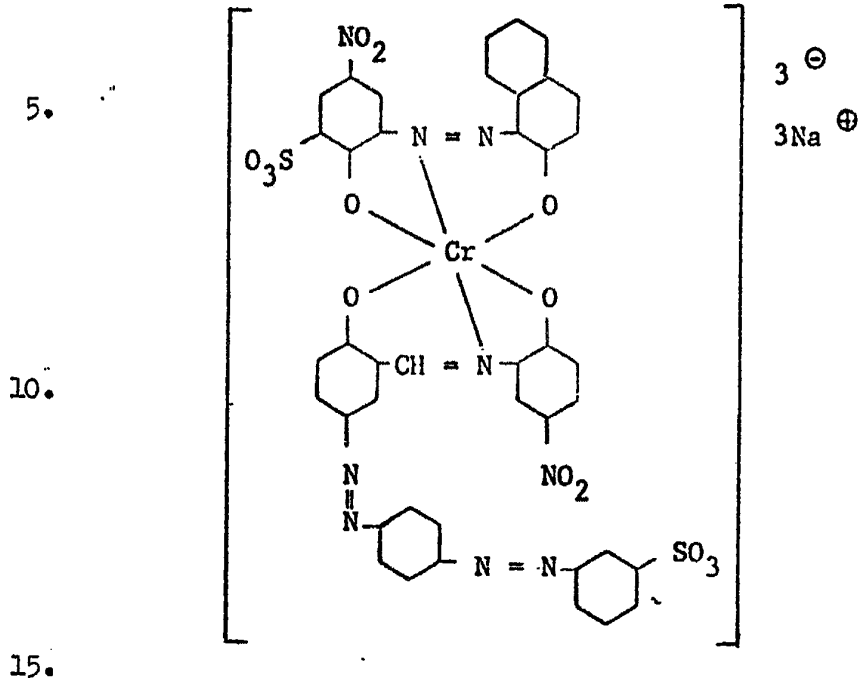


- 30,9 partes del colorante monoazoico a base de 5-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno diazoado y 2-hidroxinaftalina. Después de añadir 26,65 partes de hexahidrato de cloruro crómico, se agita a temperatura de 120 a 125° C hasta
5. que el compuesto de partida se ha desvanecido. A continuación se trata la solución del colorante complejo crómico del tipo de 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante con 15,4 partes de 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-benceno, 41 partes del producto de copulación a base
10. de ácido 4-aminobencen-3'-sulfónico diazoado y aldehído salicílico y 80 volúmenes de solución de sosa al 20 % y se agita para la adición por 1 a 2 horas más, a temperatura de 80 a 85° C. Terminada la reacción, se precipita por adición de solución saturada de cloruro
15. sódico el colorante cromado asimétrico; se le separa por filtración y se le seca.

- Constituye un polvo obscuro, que se disuelve en agua dando color pardo y que en baño débilmente ácido tinte la lana o el material de poliamida, lo mismo que
20. el cuero, en tonos pardos de buenas propiedades generales de solidez.
- 



EJEMPLO 3



Se suspenden en 1000 partes de agua 43,9 partes del compuesto complejo crómico del tipo de un átomo de cromo por una molécula de colorante, las que corresponden a 5,2 partes de cromo y 38,9 partes de colorante monoazoico a base de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzeno-6-sulfónico diazoado y 2-hidroxinaftalina, con 41 partes del producto de copulación de ácido 4-aminoazobenzeno-3'-sulfónico y aldehído salicílico y 15,4 partes de 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzeno. Se calienta la mezcla a temperatura de 80 a 85°C y al mismo tiempo se eleva el pH de la suspensión a 7-7,5 por adición de solución de sosa al 20%. Se mantiene a



esta temperatura y con pH constante por ulterior adición de solución de sosa al 20% hasta que la reacción de adición está determinada. Luego se precipita por adición de cloruro sódico el nuevo colorante cromado, se le separa por filtración y se le seca. Una vez seco, constituye un polvo obscuro, que en baño débilmente ácido tinte el material de poliamida o el cuero en tonos pardos sólidos. Estas tinturas muestran buenas propiedades de solidez.

5.

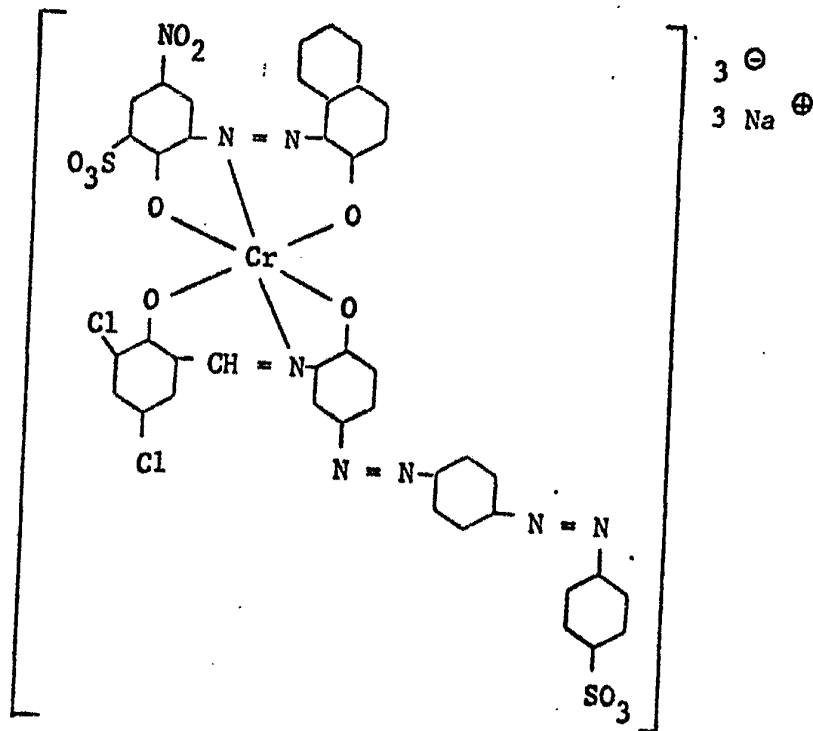
10.

EJEMPLO 4

15.

20.

25.



38,9 partes del colorante monoazoico a base de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzen-6-sulfónico

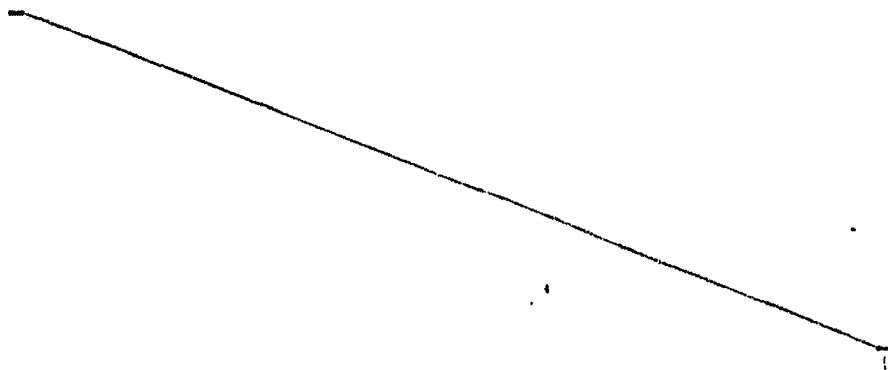


diazado y 2-hidroxinaftalina se agitan con 26,65 partes de hexahidrato de cloruro crómico en 500 volúmenes de etilenglicol, a temperatura de 120 a 125° C, hasta que el compuesto de partida se ha desvanecido.

5. A continuación se trata la solución del complejo crómico del tipo de un átomo de cromo por una molécula de colorante con 19,2 partes de aldehído 3,5-di-cloro-6-hidroxibenzoico, 39,7 partes de 3-amino-4-hidroxi-4'-(4"-sulfofenilazo)-azobenceno (obtenido por copulación de ácido 4-aminoazobencen-4'-sulfónico diazoado con 2-acetilamino-1-hidroxibenceno y saponificación del grupo acetilamínico en medio alcalino) y 80 volúmenes de solución de sosa al 20 % y se agita por 1 a 2 horas más a temperatura de 80 a 85° C, para la adición. Terminada la reacción, se precipita por adición de solución saturada de cloruro sódico el colorante cromado listo, se le separa por filtración y se le seca.
- 10.
- 15.

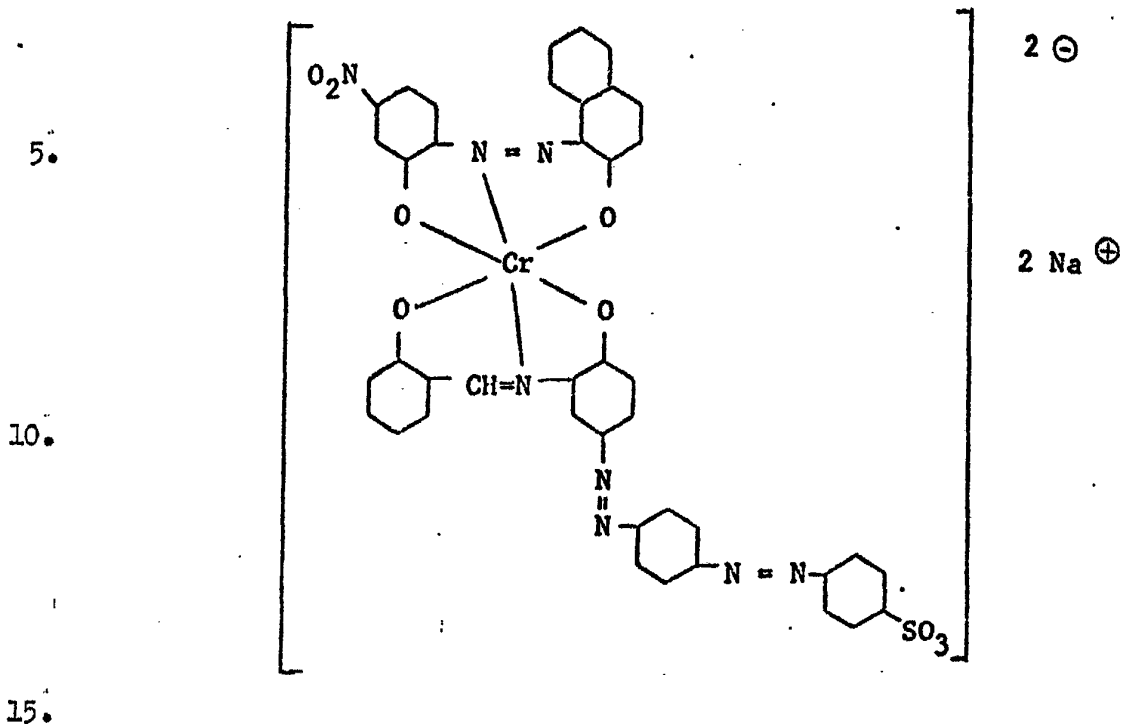
Este colorante constituye un polvo obscuro, que se disuelve en agua dando color pardo y que en baño débilmente ácido tiñe la lana o el material de poliamida, lo mismo que el cuero, en tonos pardos de buenas propiedades generales de solidez.

20.





EJEMPLO 5



20.

25.

Se suspenden en 1000 partes de agua 35,9 partes del compuesto crómico complejo del tipo de un átomo de cromo por una molécula de colorante, las cuales corresponden a 5,2 partes de cromo y 30,9 partes de colorante monoazoico a base de 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno diazoado y 2-hidroxinaftalina, con 12,2 partes de aldehído salicílico y 39,7 partes de 3-amino-4-hidroxi-4'-(4"-sulfofenilazo)-azobenceno así como 18 partes de carbonato sódico en forma de una solución acuosa al 20%. Se calienta la mezcla hasta 80 - 85°C y se la mantiene a esta temperatura hasta que las sustancias de partida se han desvanecido. Luego se precipita por adición de cloruro sódico el nuevo colorante

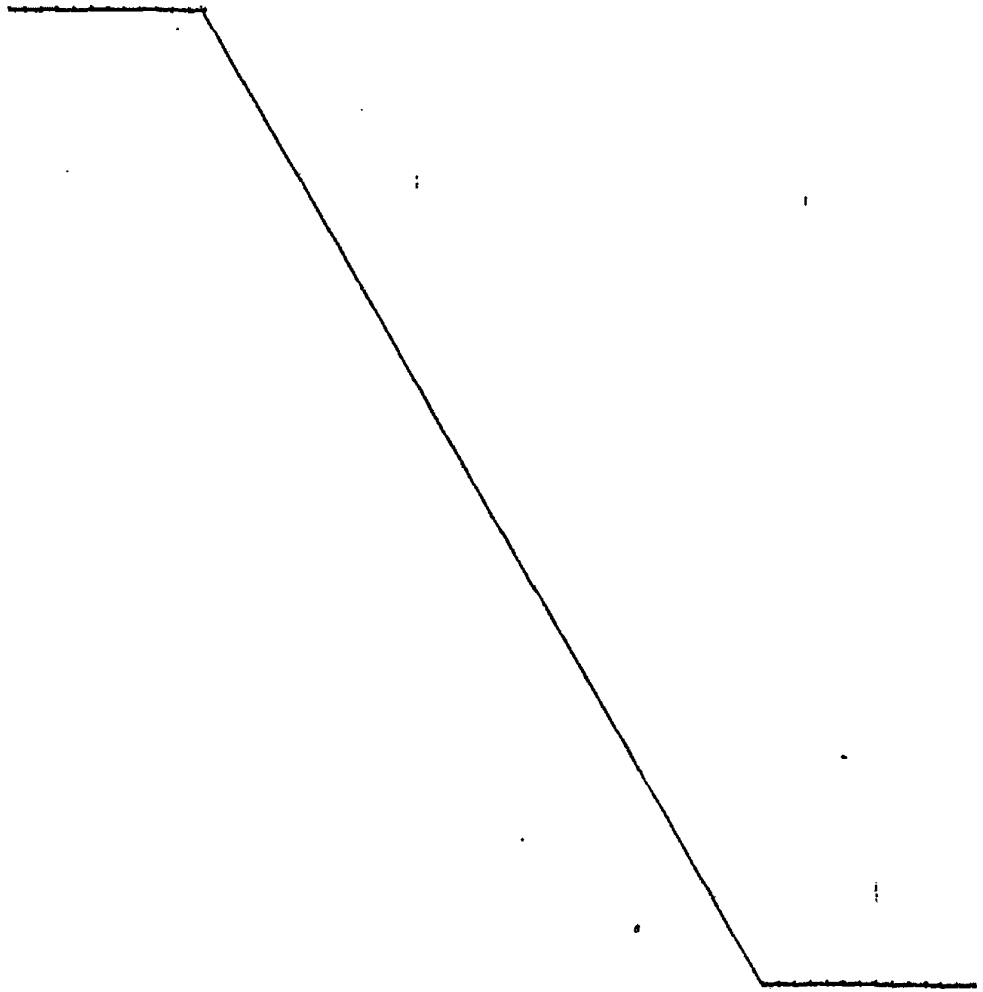
- 5 MAY 1975



cromado, se le separa por filtración y se le soca. Una vez soco, aparece como un polvo obscuro, que se disuelve en agua dando color pardo y que en baño débilmente ácido tiñe el cuero en tonos negroparduscos.

5.

Si se emplean los componentes azoicos y azometínicos que se indican en la tabla que sigue, se obtienen complejos de cromo 1:2 con propiedades semejantes, los cuales tiñen el cuero con los matices expuestos en la última columna.



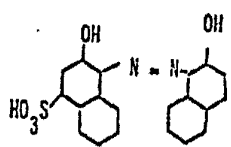
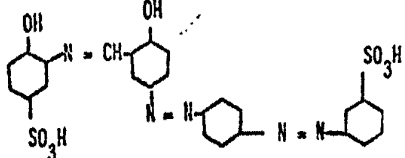
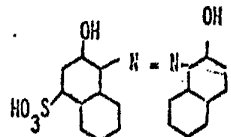
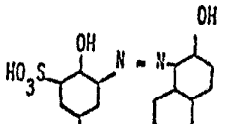
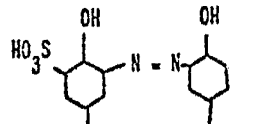
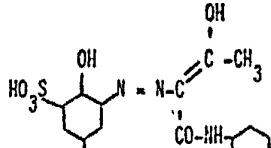
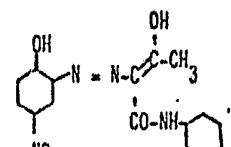
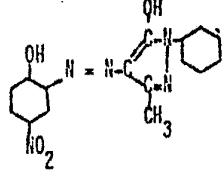


N ^o	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
10.		id.	pardo
15.		id.	pardo olivaceo
		id.	pardo
		id.	pardi- amarillo
20.		id.	pardo
25.		id.	pardo
30.		id.	rojopardo

- 5 MAYO 1975

Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			roji-pardo
10.		id.	pardo
15.		id.	pardo
15.		id.	pardo
20.			pardo
25.		id.	pardo
30.		id.	rojipardo
30.		id.	pardo

- 5 MAYO 1925

N ^o	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
10.		id.	pardo
15.		id.	pardo
15.		id.	pardo
20.		id.	amarillo pardusco
25.		id.	amarillo pardusco
30.		id.	anaranjado pardusco



Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
10.		id.	pardo
15.		id.	rojipardo
15.		id.	pardo
20.		id.	pardo
25.		id.	pardo
30.		id.	pardo
30.		id.	anaranjado pardusco



Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			anaranjado pardusco
10.		id.	anaranjado pardusco
15.		id.	anaranjado
15.			pardirojo
20.		id.	pardo
20.		id.	pardo
25.			pardirojo
30.		id.	pardo

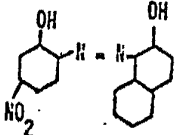
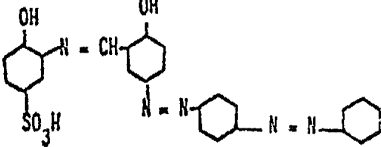
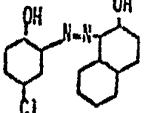
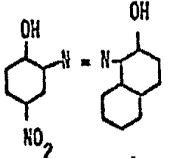
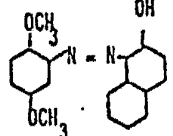
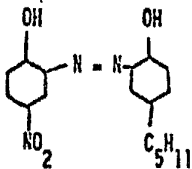
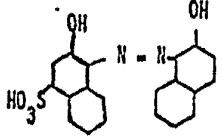
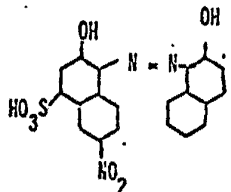
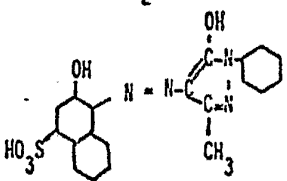
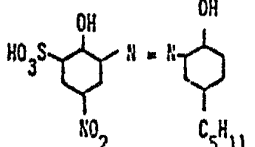
5 MAY 1965

No	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
		id.	pardo
10.		id.	anaranjado pardusco
15.		id.	pardo
20.		id.	pardirojo
		id.	pardo
25.		id.	pardo
30.			



NR	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
10.		id.	pardo
15.		id.	rojo anaranjado
51		id.	anaranjado pardusco
20.		id.	pardo
25.		id.	anaranjado
30.			



Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5. 54			pardo
55		id.	pardo
10. 56		id.	pardo
15. 57		id.	pardo
58		id.	pardo
20. 59		id.	pardo
25. 60		id.	pardo
61		id.	pardi-rojo
30. 62		id.	pardo



Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
10.			pardo
15.		id.	pardo
15.		id.	pardo
20.		id.	pardírojo
25.		id.	pardo
25.		id.	anaranjado pardusco
30.		id.	pardo



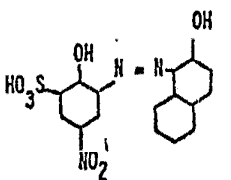
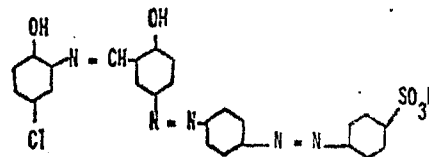
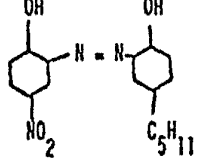
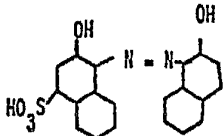
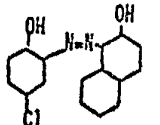
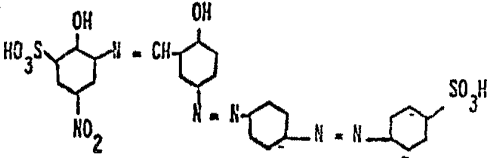
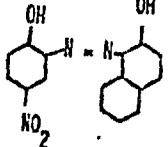
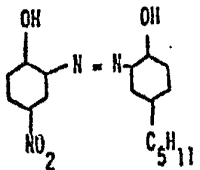
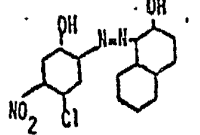
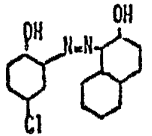
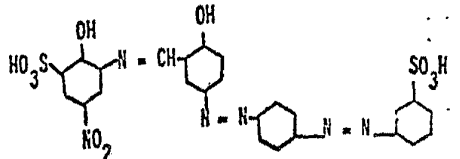
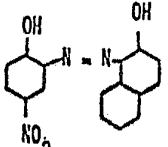
Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
10.		id.	pardo
15.			pardo
20.		id.	pardo
25.			pardo
30.		id.	pardo
30.		id.	pardo
30.		id.	pardo

- 5 MAYO 1975



Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
10.		id.	pardo violado
10.		id.	pardo obscuro
15.		id.	pardo obscuro
20.			pardirojo
25.		id.	pardo
30.		id.	pardo



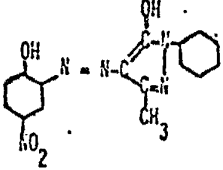
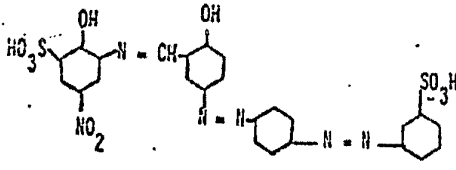
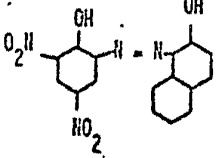
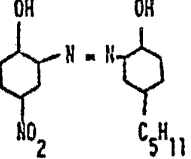
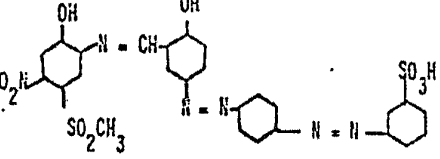
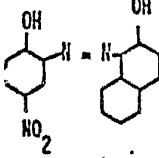
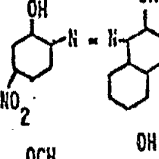
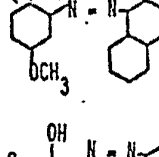
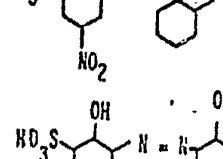
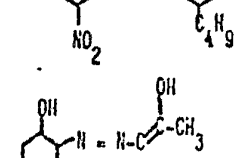
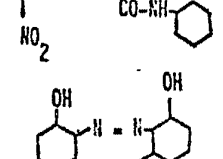

Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
		id.	pardo
10.		id.	pardo
15.			pardo
		id.	pardo
20.		id.	pardo
25.		id.	pardo olivaceo
			pardo
30.		id.	pardo



Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo olivaceo
96		id.	pardo
10.		id.	pardo
15.		id.	pardi- rojo
99		id.	pardo
20.		id.	pardo
101		id.	pardo
25.		id.	pardo
103		id.	pardo
30.		id.	pardo

MAYO 1975

5.
10.
15.
20.
25.
30.

Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
105			pardo anaranjado
106		id.	pardo
107			pardo
108		id.	pardo
109		id.	pardo
110		id.	pardo
111		id.	pardo
112		id.	pardo
113		id.	pardo amarillento
114		id.	pardo

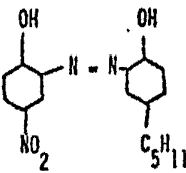
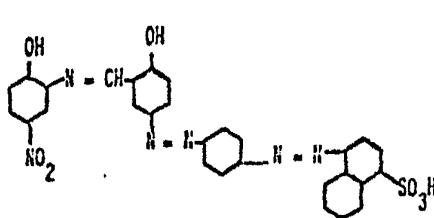
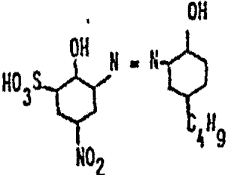
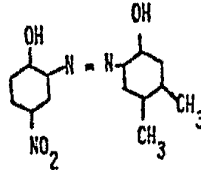
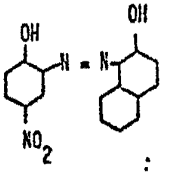
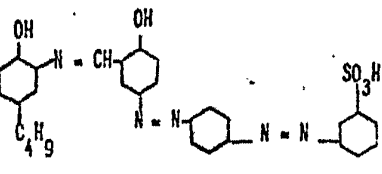
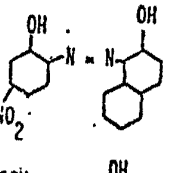
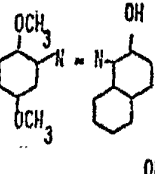
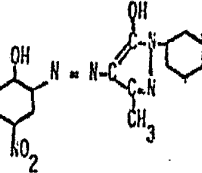
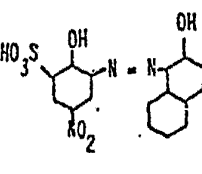
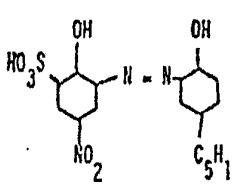


Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardiamarillo
116		id.	pardo
10.		id.	pardo
15.			rojipardo
119		id.	pardo
20.		id.	pardo
121		id.	pardo
25.		id.	pardo
123		id.	pardo
30.		id.	pardo

-5 MAY 1953

Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
		id.	pardo
10.		id.	pardo
15.			pardo
		id.	pardo
20.			pardo
25.		id.	pardo
		id.	pardo
30.			id.



Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.	<p>134</p> 		pardo
	<p>135</p> 	id.	pardo
10.	<p>136</p> 	id.	pardo
15.	<p>137</p> 		pardo
	<p>138</p> 	id.	pardo
20.	<p>139</p> 	id.	pardo
	<p>140</p> 	id.	pardo anaranjado
25.	<p>141</p> 	id.	pardo
30.	<p>142</p> 	id.	pardo



NR	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
		id.	pardo
10.		id.	pardo
		id.	pardo
15.			pardo
		id.	pardo olivaceo
20.		id.	pardo
		id.	pardo
25.		id.	pardo olivaceo
		id.	pardo
30.			



N ^o	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
154		id.	pardo
10.		id.	pardo
15.		id.	anaranjado
157		id.	rojipardo
20.		id.	amarillo pardusco
25.		id.	amarillo pardusco
30.			



Nº	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
10.		id.	pardo
15.		id.	pardo
15.		id.	pardo
20.		id.	pardo
25.			pardo
30.		id.	pardo
30.		id.	pardo



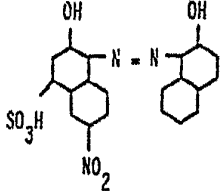
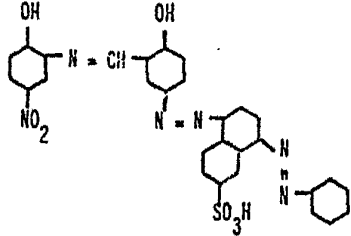
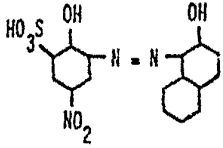
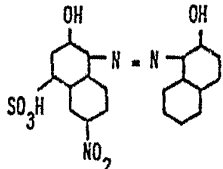
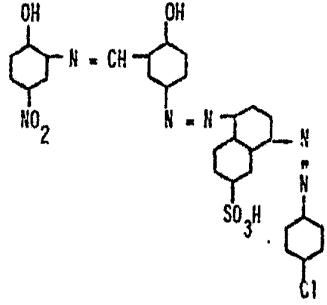
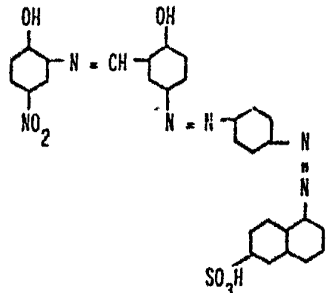
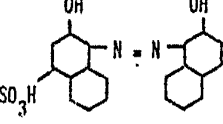
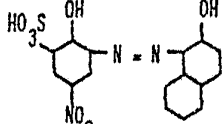
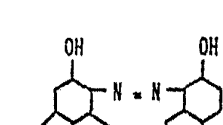
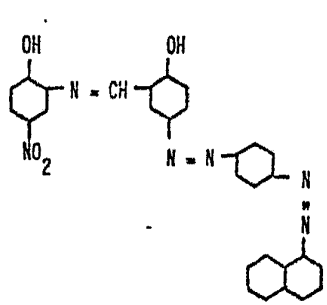
N ^o	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
		id.	pardo
10.			pardo
15.		id.	pardo
		id.	pardo
20.			pardo
25.		id.	pardo
30.			



- 5 MAY 1976

No	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.			pardo
10.			pardo
15.			pardo
20.		id.	pardo
25.		id.	pardo
25.			pardo
30.		id.	pardo
30.		id.	pardo



N ^o	Colorante de la fórmula (2)	Colorante de la fórmula (3)	Matiz
5.	<p>183</p> 		pardo
10.	<p>184</p> 	<p>id.</p>	pardo
15.	<p>185</p> 		pardo
20.	<p>186</p> <p>id.</p>		pardo
25.	<p>187</p> 	<p>id.</p>	pardo
25.	<p>188</p> 	<p>id.</p>	pardo
30.	<p>189</p> 		pardo



Proscripción tintórea para la lana:

5. A 50^o, se introducen 100 partes de hilo de lana para calceta en un baño tintóreo que por 400 partes de agua contiene 2 partes del colorante del Ejemplo 3, 4 partes de sulfato amónico y 2 partes de un agente igualador. Se lleva el baño en el curso de 45 minutos hasta la ebullición y se le deja a esta temperatura por 45 minutos más. Luego se retira el género teñido, se lo enjuaga a fondo con agua fría y se le soca.

10. Proscripción tintórea para el cuero:

15. A 50^oC, se batanan durante 2 horas 100 partes de cuero de terciopolo para indumentaria (peso en seco) en una solución de 1000 partes de agua y 2 partes de amoníaco al 24% y a continuación se tiñe durante una hora a 60^oC en una solución de 1000 partes de agua, 2 partes de amoníaco al 24% y 6 partes de colorante del Ejemplo 1. Luego se añade una solución de 40 partes de agua y 4 partes de ácido fórmico al 85% y se tiñe todavía por 30 minutos. Por último, se enjuaga bien el cuero y eventualmte se le trata todavía a 50^oC y durante 30 minutos con 2 partes de un producto de condensación de diciandiamina y formaldehído.

20.

De la misma manera se tiñen otros cueros de terciopolo, así como piolos para guantes.



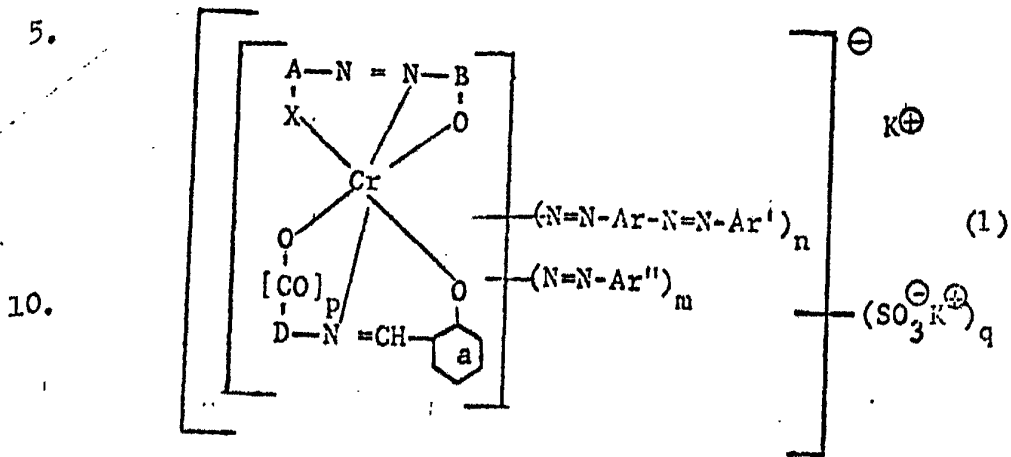
437447

8 MAY 1975

.Si

güentes reivindicaciones:

1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes complejos de cromo, esoncialmente colorantes complejos de cromo 1:2, de la fórmula



en la que

- 15.
- 20.
- 25.
- A significa el radical de un componente diazoico de la serie bencénica o naftalínica, el cual lleva en posición orto respecto al grupo azoico el grupo complejador X,
 - B significa el radical de un componente de copulación que copula en posición orto respecto al grupo oxi,
 - D es el radical de una amina de la serie bencénica o naftalínica, el cual lleva en posición orto respecto al grupo azoico el grupo complejador,
 - X significa un átomo de oxígeno o un grupo -CO-O,
 - Ar significa un radical carbocíclico aromático,

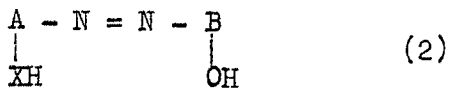
POOR QUALITY



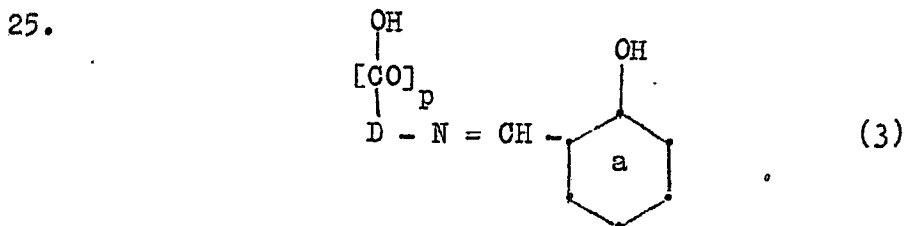
- Ar' y Ar'' significan un radical carbocíclico o heterocíclico, aromático,
- q significa un número entero por valor de 0 a 5,
5. n significa un número entero por valor de 1 a 3,
- m significa un número entero por valor de 0 a 2 y
- p significa 0 ó 1,
10. además de que
- n + m puede ser a lo sumo 3, el anillo benzénico
- a puede llevar otro anillo benzénico yuxtapuesto más o estar substituido con halógeno, nitro, alquilo y alcoxilo
15. y
- K [⊕] es un catión.

particularmente aptos para teñir y estampar materiales a base de poliamidas naturales o sintéticas y especialmente

20. para teñir cuero, caracterizado por convertirse un colorante de la fórmula (2)



y, opcionalmente un colorante de la fórmula (3)





donde los simbolos
A, B, X, D, p y a

tienen el mismo significado que en la
fórmula (1)

5. y ambas moléculas de colorante, juntas, llevan de 0 a 5 grupos sulfo y contienen 1 a 2 grupos disazoicos de la fórmula (4)

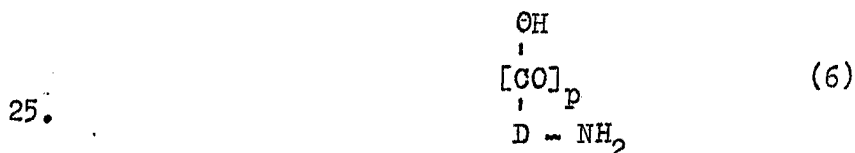


10. y, opcionalmente un grupo disazoico de dicha fórmula (4) y un grupo monoazoico de la fórmula (5)



15. con un agente donador de cromo en el complejo de cromo 1:1 y hacerse reaccionar éste a continuación con el colorante no metalizado de la fórmula (3) o (2), para formar el complejo de cromo 1:2.

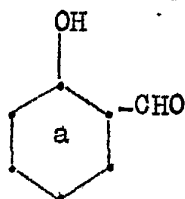
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una variante de su realización, por convertirse un colorante de la fórmula (2) en el complejo de cromo 1:1 y hacerse reaccionar éste a continuación con un colorante azometínico de la fórmula (3), opcionalmente con una mezcla de una amina de la fórmula (6)



y un aldehido de la fórmula (7)



10 MAR 1975



(7)

5. en cuyo caso grupos de la fórmula (4) o (5) según se definen en la reivindicación 1 unidos al anillo a o al radical D se hallan ya eventualmente en los productos de partida.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse selectivamente de un colorante de la fórmula (2) en el que B es un radical de la serie bencénica o naftalínica, el radical de una pirazol-5-ona, el radical de una piridona o el radical de una anilida de ácido acetoacético o benzoylacético.

15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en su realización por emplearse un colorante azometínico de la fórmula (3), que contiene un grupo de la fórmula (4)



20. y un colorante monoazoico de la fórmula (2).

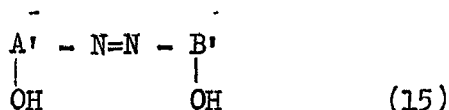
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por partirse selectivamente de un colorante azometínico de la fórmula (3) en el que un grupo disazoico de la fórmula (4) está ligado en posición 5 del anillo bencénico.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por partirse también selectivamente de

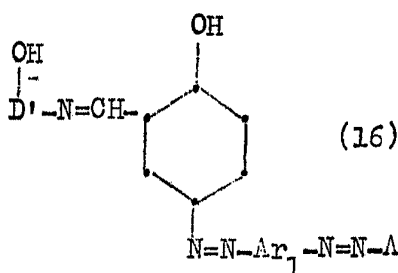


colorantes azoicos y azometínicos en los que Ar significa un radical de la serie bencénica o naftalínica y Ar' y Ar'' significan cada uno un radical de la serie bencénica o naftalínica o un radical heterocíclico.

- 5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por partirse también selectivamente de un colorante monoazoico de la fórmula



- 10. y de un colorante azometínico de la fórmula



- 15.

- 20. en la que

A' y D', independientemente uno de otro, son cada uno un radical fenílico o naftílico, eventualmente substituido con grupos sulfo, sulfonamido, sulfonamido mono- o di-substituido o sulfónicos, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo y alcoxilo,

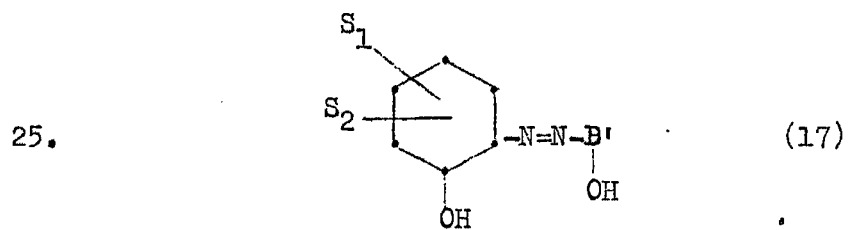
- 25.

B' es un radical fenílico, eventualmente substituido en posición 4 con alquilo o acila-



18 MAR

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por partirse más selectivamente de un colorante monoazoico de la fórmula





MAY. 1915

en la que

S₁ y S₂ son cada uno hidrógeno, un grupo de sulfo, de sulfonamido o sulfonamido mono- o di-substituído o sulfona, nitro, ciano, cloro, bromo o alquilo o alcoxilo

5.

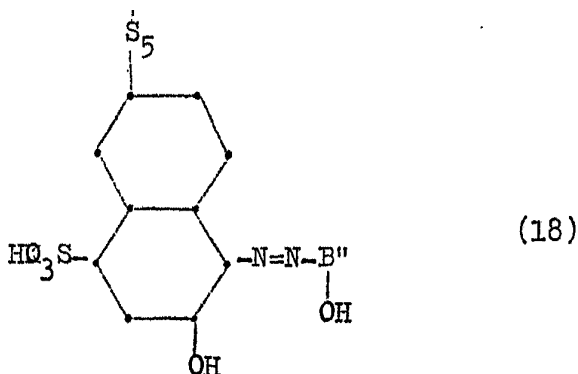
y

B' tiene el mismo significado que en la reivindicación 7.

9. Procedimiento según las reivindicaciones

10. 1 a 7, caracterizado por partirse particularmente de un colorante monoazoico de la fórmula

15.



20. en la que

B'' es el radical de un alfa-nafteno, de un beta-nafteno o de una 1-aril-3-metilpirazolona

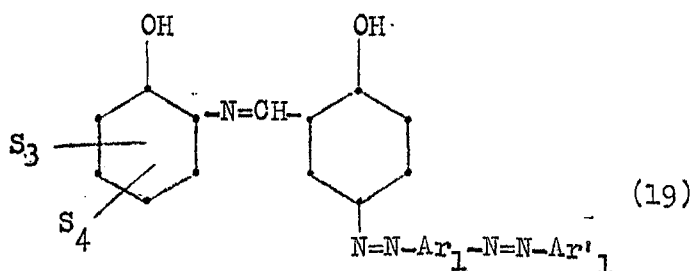
y

25. S₅ es hidrógeno, cloro, bromo, sulfo o nitro.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por partirse particularmente de un colorante azometínico de la fórmula



5.



en la que

10.

S_3 y S_4 son cada uno hidrógeno, grupos de sulfo, de sulfonamido, de sulfonamido mono- o di-substituido o de sulfona, nitro, ciano, cloro, bromo o alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo,

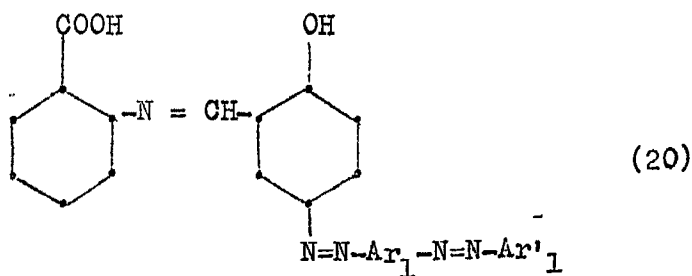
mientras que

Ar_1 y Ar'_1 tienen el mismo significado que en la reivindicación 7.

15.

11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, 8 y 9, caracterizado por partirse especialmente de un colorante azometínico de la fórmula

20.



en la que

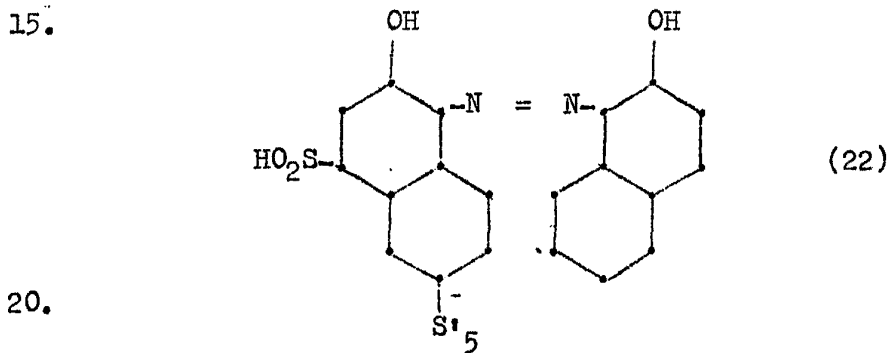
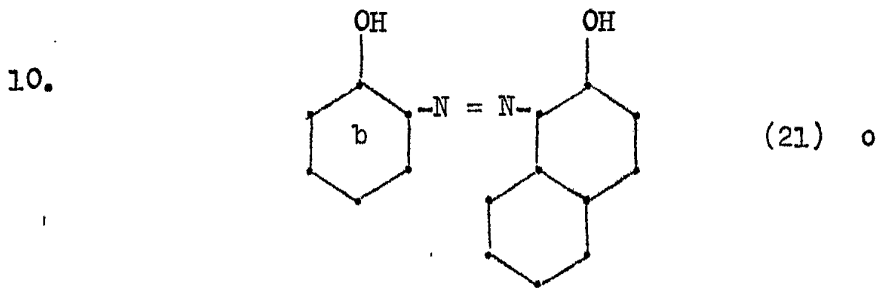
25.

Ar_1 y Ar'_1 tienen el mismo significado que en la reivindicación 7.

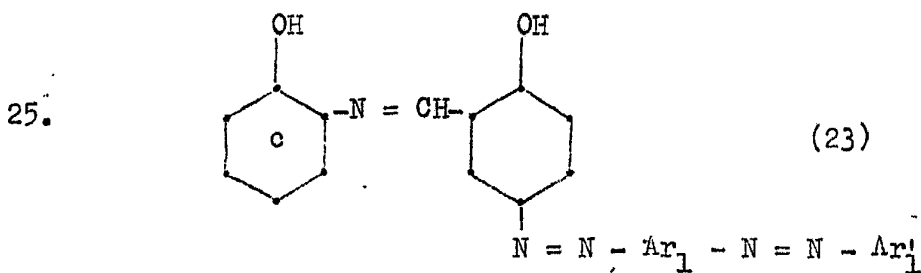


12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por partirse más especialmente de un colorante azoico en el que B, B' o B'' es beta-nafteno.

5. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por partirse más especialmente de un colorante azoico de la fórmula



y de un colorante azometínico de la fórmula



donde los anillos bencénicos,



b y c, independientemente uno de otro, están substituidos cada uno con un grupo de sulfo, de metilsulfonilo o denitro o con un grupo de sulfo o de metilsulfonilo y de nitro,

5. S₅ significa hidrógeno o nitro

y

Ar₁ y Ar₁'

tienen el mismo significado que en la reivindicación 7.

10. 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por partirse preferentemente de un colorante azoico y un colorante azometínico que juntos contienen de 1 a 3 grupos de sulfo.

15. 15. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes complejos de cromo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 62 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 8 de Mayo de 1975

p.a.

JAIME ISERN

P.P.

Firmado: JOSE F. NIETO