

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	21	NUMERO	451.162	20 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION	1-9-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO		32 FECHA	33 PAIS
11404/75		2-9-75	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
	C09B/D06P		
64 TITULO DE LA INVENCION			
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN COLORANTE POLIAZO COMPLEJO METALICO			
71 SOLICITANTE (S)			
SANDOZ AG			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
CH-4002, Basle - Suiza			
72 INVENTOR (ES)			
Herbert Holliger y Heinz Wicki, ambos suizos.			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE			
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU			

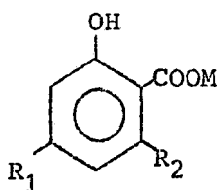
1

Esta invención se refiere a compuestos poliazo metálicos complejos.

5

Así, la invención proporciona tintes poliazo metálicos complejos que contienen, como radical componente copulante, un radical de un componente copulante K, que es el producto de condensación, en condiciones ácidas, de formaldehído con un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula (a):

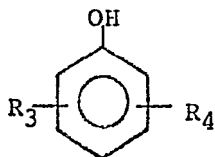
10



(a)

y/o un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula (b):

15



(b)

20

donde R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> son independientemente hidrógeno, halógeno, hidroxilo o alquilo o alcoxi opcionalmente sustituidos y M es hidrógeno o un catión no cromóforo, siendo la relación molar de formaldehído al otro compuesto o compuestos (a) y/o (b) de 0,6:1 como mínimo y por lo menos 50 moles por ciento del otro compuesto o compuestos (a) y/o (b) contienen un grupo -COOM y, como radical del componente diazo o bisdiazo, un radical D- o -D-, donde D contiene por lo menos un grupo azo metalizado.

25

30

El término grupo azo metalizado, en el sentido utilizado aquí, tiene el significado aceptado en química, es decir, un grupo azo que en las posiciones orto y orto' (o en las posiciones equivalentes, v.g. las posiciones  $\beta$  y  $\beta'$

1 cuando están unidos al grupo azo carbociclos no aromáticos)  
respecto al mismo contiene un grupo seleccionado entre  $-O^*$ ,  $-CO-O^*$ ,  
5  $-NH^*$  o  $-NR'^*$ , estando unido el metal al enlace marcado con  
asterisco de cada grupo además de formar un enlace con el  
grupo azo propiamente dicho, siendo R' un radical fenilo  
o naftilo, sin sustituir o sustituido con uno o más sustitu-  
yentes seleccionados entre alquilo  $C_{1-4}$ , alcoxi  $C_{1-4}$ , cloro,  
10  $NO_2$ ,  $-COOM$  y  $-SO_3M$ , donde preferiblemente cada radical feni-  
lo no contiene sustituyentes o está sustituido con uno o  
dos de dichos sustituyentes, todavía mejor no contiene más  
de un grupo seleccionado entre  $-COOM$  y  $-SO_3M$  y preferible-  
mente cualquier grupo naftilo no contiene sustituyentes o  
está monosustituido o disustituido con  $-SO_3M$ .

15 En lo que se refiere al componente copulante (K),  
en los compuestos de fórmulas (a) y (b) cualquier radical  
alquilo o alcoxi contiene preferiblemente de 1 a 4 átomos  
de carbono y todavía mejor 1 o 2 átomos de carbono, con las  
excepciones indicadas más adelante. Como ejemplos de susti-  
tuyentes podemos citar los halógenos,  $-COOM$ , ciano, hidroxil,  
20 alcoxi  $C_{1-4}$  e hidroxialcoxi  $C_{2-4}$ . Cualquier grupo alcoxi sus-  
tituido con uno de los tres sustituyentes mencionados en  
último lugar es preferiblemente de 2 átomos de carbono como  
mínimo. Cualquier halógeno en los compuestos de fórmulas (a)  
y (b) es preferiblemente cloro pero también puede ser flúor,  
25 bromo o yodo.

Los significados preferidos de  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_4$  son hi-  
drógeno, metilo, metoxi, hidroxil y cloro y estos mismos,  
junto con  $-O-CH_2-COOM$ , son los significados preferidos de  
30  $R_3$ . Por lo menos uno de los grupos  $R_1$  y  $R_2$  es preferiblemen-

1 te hidrógeno. Todavía mejor, son hidrógeno  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_4$ . Más preferiblemente,  $R_3$  es hidrógeno, metilo o un grupo hidroxilo.

5 Como ejemplos de compuestos de fórmula (a) podemos citar los ácidos salicílico, m-cresótico, 2,4- y 2,6-dihidroxibenzoico y 4-cloro-2-hidroxibenzoico y sus sales, siendo especialmente preferido el ácido salicílico y sus sales.

10 Como ejemplos de compuestos de fórmula (b) podemos citar el fenol, la resorcina, o- y p-cresol, o- y p-clorofenol, 3-metilfenol y ácido 3-hidroxifenoxiacético, de los cuales se prefieren la resorcina y los cresoles.

15 En la producción de componentes copulantes K, donde se emplean mezclas de compuestos de fórmula (a) y de fórmula (b), estas mezclas contienen preferiblemente por lo menos 50 moles por ciento y todavía mejor un mínimo de 80 moles por ciento del compuesto o compuestos de fórmula (a), siendo todavía más preferible emplear exclusivamente el compuesto o compuestos de fórmula (a). En la realización más preferida, la reacción se lleva a cabo exclusivamente entre ácido salicílico y formaldehído.

20 La relación molar de formaldehído a compuesto (s) de fórmulas (a) o (b) preferiblemente no es superior a 0,95:1, estando comprendida la relación molar preferida entre 0,7 y 0,9:1.

25 Si se desea, el formaldehído puede ser producido in situ, por ejemplo empleando paraformaldehído, eligiéndose sin embargo la cantidad de agente liberador de formaldehído de tal manera que se libere la cantidad requerida de formaldehído. De hecho, se prefiere trabajar con paraformaldehído.

30 La condensación se lleva a cabo convenientemente

1 en un medio acuoso, en un medio acuoso/orgánico inerte o en  
un medio orgánico inerte, siendo medios orgánicos adecuados  
los ácidos fórmico y acético. Sin embargo, se prefiere tra-  
bajar en medio acuoso. Generalmente se emplean temperaturas  
5 elevadas, preferiblemente de 50 a 130°C y todavía mejor tem-  
peraturas próximas al punto de ebullición del medio de reac-  
ción, v.g. 90 a 130°C, y opcionalmente a presión. Pueden  
emplearse ácidos minerales, si se desea, para establecer las  
condiciones ácidas de la reacción. Sin embargo, cuando se  
10 emplean los compuestos de fórmula (a) o (b) en forma de  
ácido libre, generalmente es suficiente su propia acidez.  
Cuando se emplean mezclas de compuestos de fórmula (a) y/o  
(b) y un compuesto componente de la mezcla es marcadamente  
más reactivo que el otro o los otros, es preferible añadir  
15 este compuesto lentamente durante la reacción de condensa-  
ción, convenientemente disuelto en un disolvente inerte.

El componente copulante K resultante puede ser aislado por métodos convencionales.

20 El producto de la condensación, es decir el componen-  
te copulante K, es una mezcla de una amplia gama de condensa-  
dos oligoméricos y se utiliza tal como está, sin separar los  
diversos oligómeros.

Los componentes copulantes K preferidos son los so-  
lubles en una proporción del 10 % como mínimo en agua a  
25 pH neutro.

Entre los productos obtenidos en la reacción del  
ácido salicílico o sus sales con formaldehído se prefieren  
aquellos donde el valor de Z está comprendido entre 0,43 y  
0,85 y todavía mejor entre 0,5 y 0,7, siendo  $Z = I(\text{CH}_2)/I$   
30 (aromático), donde  $I(\text{CH}_2)$  es la intensidad de la señal de

1 los protones metilénicos que aparece entre 3,0 y 4,3 ppm e  
I (aromático) es la intensidad de la señal de los protones  
aromáticos que aparece entre 6,3 y 8,2 ppm (ambas medidas  
en el espectro de RMN a 60 MHz en dimetilsulfóxido/D<sub>2</sub>O).

5 El curso de la condensación puede ser seguido cromatográficamente y el final de la reacción puede ser determinado por la desaparición del olor de formaldehído en la mezcla de reacción cuando no se emplea un exceso de formaldehído.

10 El componente copulante preferido K es K<sub>1</sub>, es decir, el producto de condensación en condiciones ácidas del ácido salicílico o una sal del mismo y, opcionalmente resorcina o un cresol, con formaldehído, siendo la relación molar de formaldehído al otro u otros componentes de 0,6:1 a 0,95:1 y preferiblemente de 0,7:1 a 0,9:1 y siendo por lo menos el  
15 80 % en moles de los otros componentes ácido salicílico o una sal del mismo.

El componente copulante (K) más preferido es K<sub>2</sub>, es decir K<sub>1</sub> pero donde el formaldehído es condensado con ácido salicílico o una sal del mismo solamente.

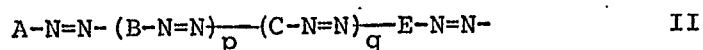
20 El carácter exacto de cualquier catión no cromóforo como M utilizado aquí no es crítico siendo adecuado cualquier catión convencional en la técnica del teñido aniónico. Como ejemplos de cationes adecuados podemos citar los cationes de metales alcalinos, v.g. litio, sodio y potasio, los cationes de metales alcalino-térreos, v.g. magnesio y aluminio y los cationes de amonio sustituido o no sustituido, v.g. los  
25 cationes de fórmula  $\overset{+}{N}(R)_4$  donde cada grupo R es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-3</sub> o hidroxialquilo C<sub>2-3</sub>, con la condición de que, cuando cualquier grupo R es hidroxialquilo, por lo menos otro grupo R es hidrógeno y con la condi-

30

1 ción de que el grupo hidroxilo está en un átomo distinto del  
átomo de carbono  $\alpha$ , v.g. cationes trietil-, trietanol-,  
triisopropanol-, trimetil- y tetrametil-amonio. Generalmente  
se prefiere el catión sodio.

5 El radical D- o -D- puede ser el radical de cual-  
quier componente diazo o bisdiazo convencional en la quími-  
ca de los colorantes poliazos metálicos complejos. Preferible-  
mente contiene como mínimo un grupo solubilizante en agua,  
como -COOM o preferiblemente -SO<sub>3</sub>M y todavía mejor contiene  
10 por lo menos tantos grupos sulfo como grupos azo, siendo sin-  
embargo el número máximo de grupos sulfo preferiblemente no  
superior al número de anillos carbocíclicos aromáticos con-  
tenidos en D- o -D-. El radical preferido es un radical diazo,  
es decir, D-.

15 El radical D- preferido es un radical D'-, es decir,  
un radical de fórmula II:



donde

20 A es el radical de un componente diazo o copulante, pre-  
feriblemente el primero,

B y C son independientemente radicales de componentes  
bisdiazo o de componentes copulantes por lo menos dos  
veces copulables o de un componente copulante/diazo  
(preferiblemente este último), de acuerdo con la na-  
25 turaleza de A y E, es decir, de acuerdo con la natura-  
leza del componente copulante o diazo,

E es el radical de un componente bisdiazo o de un compo-  
nente copulante/diazo, preferiblemente este último,  
opcionalmente conteniendo cada uno de los radicales  
30 B, C y E, independientemente, un grupo azo,

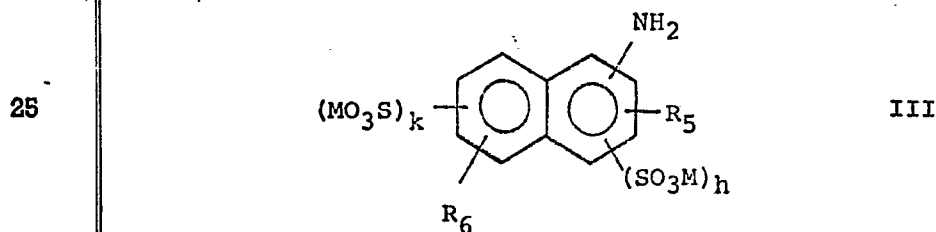
1 p y q son independientemente 0 o 1  
con las condiciones de que: i) la fórmula II no contiene más  
de cinco grupos azo e ii) por lo menos uno de los grupos azo  
está metalizado.

5 El radical de fórmula II puede ser formado convencio-  
nalmente, utilizando técnicas comunes en la química de los  
compuestos azo, utilizando reacciones convencionales de for-  
mación de compuestos diazo y copulación, opcionalmente emplean-  
do componentes que contienen grupos amino protegidos o grupos  
10 nitro reducibles a grupos amino, para evitar la diazotación  
y la copulación indeseada o prematura.

Preferiblemente A es el radical de un componente dia-  
zo y B, C y E son radicales de los componentes copulantes/  
diazo, es decir de los componentes que actúan como copulan-  
tes y como componentes diazo.

15 Ahora cada uno de los componentes de fórmula II se-  
rá tratado independientemente pero para mayor sencillez  
trataremos de la forma no metalizada, dándose más adelante  
los detalles de la metalización.

20 Cuando A es el radical de un componente diazo, es-  
convenientemente un radical derivado de una amina de fór-  
mula III o IV:



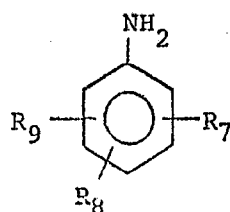
30 donde  
 $\text{R}_5$  es hidrógeno, hidroxilo o  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  
 $\text{R}_6$  es hidrógeno o  $-\text{NO}_2$ ,

1

h es 0 o 1 y

k es 0 o 1; preferiblemente no habiendo más de dos grupos sulfo en el compuesto III y más preferiblemente habiendo uno o dos;

5



IV

donde

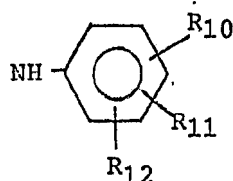
10

R<sub>7</sub> es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, -COOM o cloro,

R<sub>9</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, cloro, -SO<sub>3</sub>M, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> o -NO<sub>2</sub>,

15

R<sub>8</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, -COOM, cloro, -SO<sub>3</sub>M, -NO<sub>2</sub>, acilamino o un radical (c),



(c)

20

R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> son independientemente hidrógeno, -NO<sub>2</sub> o -SO<sub>3</sub>M, R<sub>12</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, cloro o -COOM;

25

siendo cada grupo acilo R<sub>8</sub> en cualquier grupo acilamino formilo, alquil(C<sub>1-4</sub>)carbonilo, fenilcarbonilo, fenilsulfonilo o tolilsulfonilo, preferiblemente acetilo, formilo, fenilsulfonilo o tolilsulfonilo y todavía mejor formilo o acetilo.

30

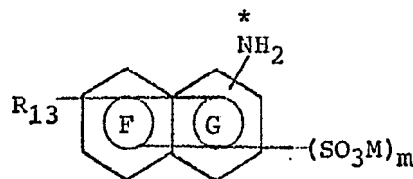
En la amina de fórmula IV, preferiblemente R<sub>7</sub> se encuentra en posición orto con respecto al grupo -NH<sub>2</sub> y es preferiblemente hidroxilo (para la metalización). R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> están situados preferiblemente en posición meta con respecto

1 al grupo  $-NH_2$  e, independientemente, son preferiblemente  
hidrógeno, cloro,  $-NO_2$  o  $-SO_3M$ , especialmente los dos últi-  
mos. Cuando  $R_8$  es hidrógeno, otro significado preferido de  
5  $R_9$  es  $-SO_2NH$ .

5 En cualquier radical (c) en la fórmula IV, se pre-  
fiere que  $R_{10}$  o  $R_{11}$  sean hidrógeno y  $R_{12}$  sea hidrógeno, me-  
tilo o metoxi o bien  $R_{12}$  sea hidrógeno,  $R_{10}$  sea hidrógeno  
o  $-NO_2$  y  $R_{11}$  sea  $-SO_3M$ . Cualquier sustituyente como  $R_{10}$ ,  
10  $R_{11}$  o  $R_{12}$  se encuentra preferiblemente en posición orto con  
respecto al grupo  $-NH-$ .

Cuando B, C y/o E son radicales de componentes copu-  
lantes/diazo, convenientemente son independientemente radi-  
cales derivados de compuestos de fórmulas VI, VIII o IX,

15

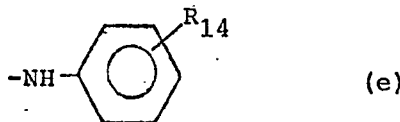


donde

20

m es 1 o 2,

$R_{13}$  es hidrógeno, hidroxilo,  $-NH_2$  o un radical (e),



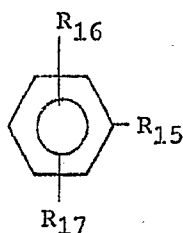
25

$R_{14}$  es hidrógeno, alquilo  $C_{1-4}$ , alcoxi  $C_{1-4}$  o cloro,  
preferiblemente hidrógeno, metilo o metoxi, donde

30  $R_{13}$  es  $-NH_2$ , siendo así en el anillo F y teniendo lugar  
la copulación en posición orto con respecto al mismo,  
el grupo  $-NH_2$  está opcionalmente en forma protegida

1 o en forma de  $-\text{NO}_2$  (reducible a  $-\text{NH}_2$ ) antes de la diazo-  
tación del mismo y de la copulación con el mismo,

5



VIII

donde

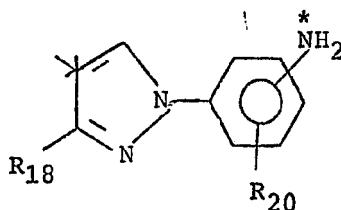
10

R<sub>15</sub> es  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH-acilo}$ ,  $-\text{NH-CH}_2-\text{SO}_3\text{M}$  o un radical (c),  
R<sub>16</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, hidroxilo,  
cloro,  $-\text{NH}_2$  o  $-\text{COOM}$ ,

15

R<sub>17</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub> o  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  
con la condición de que el compuesto contiene como mínimo  
un grupo amino diazotable o un grupo nitro, acilamino (pre-  
feriblemente acetilamino) o amino- $\omega$ -metanosulfonilo, conver-  
tible en un grupo amino diazotable,

20



IX

donde

25

R<sub>18</sub> es alquilo C<sub>1-4</sub>,  $-\text{COOM}$ ,  $-\text{COOR}_{21}$  o  $-\text{COR}_{21}$ ,  
R<sub>19</sub> es  $-\text{OH}$  o  $-\text{NH}_2$ ,  
R<sub>20</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, cloro o  
 $-\text{SO}_3\text{M}$ ,

30

R<sub>21</sub> es alquilo C<sub>1-4</sub> o fenilo,  
el grupo  $-\text{NH}_2^*$  está opcionalmente en forma protegida o  
presente como  $-\text{NO}_2$  (reducible a  $-\text{NH}_2$ ) antes de la diazo-  
tación del mismo y de la copulación con él.

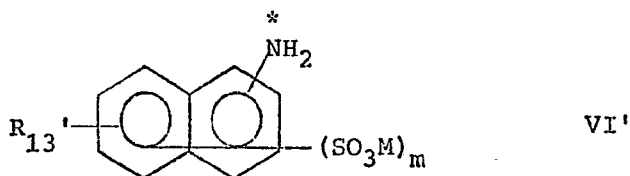
1

Las formas protegidas preferidas de los grupos  $-\overset{*}{\text{NH}}_2$  presentes en los compuestos VI y IX son los grupos  $-\text{NH}$ -acilo, especialmente acetilamino, y el grupo  $-\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$ , los cuales, como cualquiera de estos grupos en los compuestos VIII y grupos  $-\text{NO}_2$  similares, son fácilmente convertibles en grupos  $-\text{NH}_2$  por métodos convencionales, antes de las reacciones de diazotación y copulación.

5

Los compuestos preferidos de fórmula VI son los compuestos de fórmula VI':

10



15

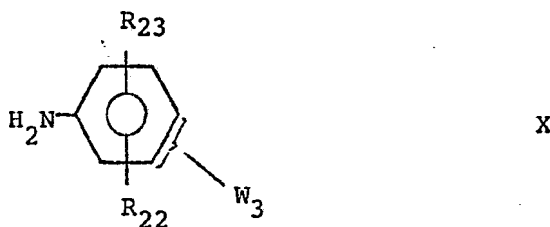
donde  $\text{R}'_{13}$  es hidrógeno, hidroxilo, fenilamino o toлилamino, preferiblemente hidroxilo.

En los compuestos de fórmula IX,  $\text{R}_{20}$  es preferiblemente  $-\text{SO}_3\text{M}$  o hidrógeno, especialmente este último.  $\text{R}_{19}$  es preferiblemente hidroxilo y  $\text{R}_{18}$  es preferiblemente metilo.

20

Cuando B, C y/o E son radicales de componentes bis-diazo, convenientemente son independientemente radicales derivados de compuestos de fórmula X, XI o XII,

25



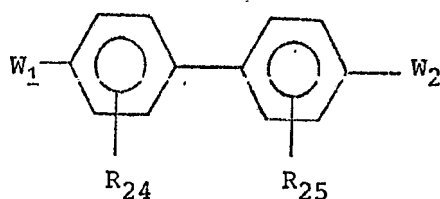
donde

$\text{W}_3$  es  $-\text{NO}_2$  o acilamino (convertible en  $-\text{NH}_2$ ), preferiblemente  $-\text{NO}_2$ ,

30

1 R<sub>22</sub> es hidrógeno, hidroxilo, cloro, alquilo C<sub>1-4</sub> o alcoxi C<sub>1-4</sub>, preferiblemente metilo, hidrógeno o hidroxilo y todavía mejor hidrógeno o hidroxilo,

5 R<sub>23</sub> es hidrógeno, cloro, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, -COOM o -SO<sub>3</sub>M, preferiblemente hidrógeno o -SO<sub>3</sub>M,

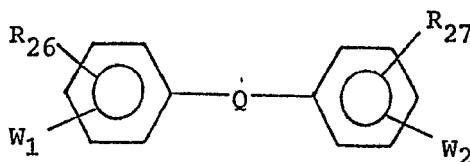


XI

10 donde

uno de los grupos W<sub>1</sub> o W<sub>2</sub> es -NH<sub>2</sub> y el otro es -NH<sub>2</sub>, acilamino o nitro (convertible en -NH<sub>2</sub>),

15 R<sub>24</sub> y R<sub>25</sub>, independientemente, son alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, cloro o -SO<sub>3</sub>M,



XII

20

donde

Q es -O-, -S-, -NH-, -SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH-, -CONH-, -NH-CO-NH- o -CH=CH- y

25 R<sub>26</sub> y R<sub>27</sub> son independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-4</sub>, cloro o -SO<sub>3</sub>M.

25

30

En los compuestos X, donde W<sub>3</sub> es nitro, que es el caso preferido, y R<sub>22</sub> es alcoxi (preferiblemente metoxi) o hidroxilo, R<sub>22</sub> se encuentra preferiblemente en posición para con respecto al grupo nitro, encontrándose el grupo nitro en posición meta con respecto al grupo -NH<sub>2</sub> y cuando R<sub>23</sub> es -SO<sub>3</sub>M, dicho grupo -SO<sub>3</sub>M se encuentra preferiblemente en posición

1 meta con respecto al grupo nitro. Cuando  $R_{22}$  y  $R_{23}$  están seleccionados ambos entre alquilo y alcoxi, se encuentran preferiblemente en posición para uno con respecto al otro.

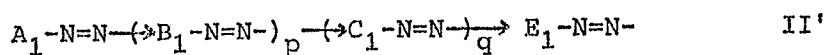
5 En los compuestos X, XI y XII, los radicales alquilo y alcoxi preferidos son respectivamente los radicales metilo y metoxi.

10 En los compuestos XII, Q es preferiblemente -NH-, -CONH- o -CH=CH- y preferiblemente  $R_{26}$  y  $R_{27}$  son independientemente hidrógeno o  $-SO_3M$ . Cuando Q es -NH, preferiblemente  $R_{26}$  es hidrógeno y  $R_{27}$  es  $-SO_3M$ . Cuando Q es -CONH-, preferiblemente  $R_{26}$  y  $R_{27}$  son ambos hidrógeno. Cuando Q es -CH=CH-, preferiblemente  $R_{26}$  y  $R_{27}$  son ambos  $-SO_3M$ . Preferiblemente  $W_1$  y  $W_2$  son ambos  $-NH_2$  o bien uno de ellos es  $-NH_2$  y el otro es  $-NO_2$ .

15 Cuando B y/o C son radicales de un componente copulante doblemente copulable, derivan preferiblemente de la resorcina, del m-aminofenol, de la m-fenilendiamina o de un naftaleno monosulfonado o disulfonado en cualquiera de las posiciones 3 a 6 y estando sustituido en las posiciones  
20 1 y 8 con un sustituyente seleccionado entre -OH y  $-NH_2$ , v.g. ácido 1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-sulfónico y ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6- o -4,6-disulfónico.

25 Cuando A es el radical de un componente copulante, este componente copulante puede ser cualquiera de los convencionales en la técnica de los colorantes azo tal como bencenos o naftalenos conteniendo un grupo hidroxilo o amino, opcionalmente con más sustituyentes, por ejemplo alquilo  $C_{1-4}$ , alcoxi  $C_{1-4}$ ,  $-SO_3M$  y  $-COOM$ , pirazolonas, v.g. 5-amino-pirazolona, acetoacetanilida y acetoacetoluidida y 8-hidro-  
30 xiquinoleína.

1                    Son compuestos especialmente preferidos de esta in-  
vención los de la fórmula donde D- es D"-, es decir, los de  
fórmula II':



5                    donde

A<sub>1</sub> es el radical del componente diazo derivado de un com-  
puesto de fórmula III o IV anterior,

B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> y E<sub>1</sub> son independientemente radicales de componen-  
tes diazo/copulantes derivados de compuestos de fórmu-  
la VI, VIII y IX anteriores y

10

p y q son los definidos anteriormente, con la condición  
de que por lo menos uno de los grupos azo en la fórmu-  
la II' está metalizado.

15

En el radical de fórmula II' por lo menos uno de los  
símbolos p y q es preferiblemente 0. Más preferiblemente  
ambos son 0.

Cuando D- es un radical D'- o D"-, el radical del  
componente copulante es preferiblemente el del componente  
copulante K<sub>1</sub> y todavía mejor el del componente copulante K<sub>2</sub>.

20

Como representativos de los compuestos de fórmulas  
III y IV podemos citar el 2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenceno,  
ácido 2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenceno-6-sulfónico, ácido 2-  
amino-1-hidroxi-6-nitrobenceno-4-sulfónico, 2-amino-4,6-di-  
nitro-1-hidroxibenceno, ácido 2-amino-1-hidroxibenceno-4-sul-  
fónico, amida de ácido 2-amino-1-hidroxibenceno-4-sulfónico,  
ácido 2-amino-6-carboxi-1-hidroxibenceno-4-sulfónico, ácido  
1-aminobenceno-2-carboxílico, ácido 3-amino-4-metil-2'-nitro-  
difenilamino-4'-sulfónico, ácido 4-amino-4'-nitrodifenilami-  
no-2'-sulfónico, ácido 2-amino-1-metoxibenceno-4-sulfónico,  
ácido 1-aminobenceno-3-sulfónico, ácido 1-aminobenceno-4-sul-

25

30

1 fónico, ácido 1-aminonaftalen-6- o -7-sulfónico, ácido 1-amino-2-hidroxinaftalen-4-sulfónico y ácido 1-amino-2-hidrox-  
xi-6-nitronaftalen-4-sulfónico.

5 Como representativos de los compuestos de fórmula VI, VIII y IX, podemos citar el ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico, ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-7-sulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico, ácido 2-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico, ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-4,6-disulfónico, 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, ácido 3-amino-4-metil-2'-nitrodifenilamino-4'-sulfónico, ácido 1-aminonaftalen-6-sulfónico, 1-amino-3-metilbenceno, ácido 1-amino-2-metoxibenceno- $\omega$ -metanosulfónico, ácido 2-acetilamino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico, 2-amino-1-metoxi-  
10 4-metilbenceno y 2-amino-1,4-dimetoxibenceno.

15 Como se observará, para que la metalización tenga lugar, antes de la metalización debe haber presente por lo menos un grupo azo metalizable en los precursores no metalizados de los compuestos de esta invención.

20 Los grupos directamente metalizables unidos en las posiciones orto y orto' (o posiciones equivalentes) a los grupos azo son los grupos -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> y -NHR<sub>1</sub>, donde R<sub>1</sub> es el definido anteriormente. Aunque se prefieren estos grupos, especialmente los grupos -OH, otros grupos unidos de forma similar son indirectamente metalizables y entre  
25 estos se encuentran los grupos alcoxi, v.g. metoxi, que, de forma conocida, pueden ser convertidos en grupos -OH antes o durante la metalización; análogamente los átomos de cloro pueden ser sustituidos, antes o durante la metalización por  
30 un grupo hidroxil y, cuando se encuentra un grupo hidroxil en

1 la posición orto, un átomo de hidrógeno en la posición orto'  
puede ser convertido en un grupo hidroxilo durante la cuprización  
oxidativa. Estas conversiones son conocidas en la química  
5 de los colorantes azo metalizados. Naturalmente, los com-  
puestos entre los que se eligen los radicales A, B, C y E o  
A', B', C' y E' estarán seleccionados de manera que garanti-  
cen la presencia de estos grupos azo metalizables.

En lo que se refiere a los metales contenidos en los  
complejos de la invención, estos son, por ejemplo, cobre,  
10 níquel, hierro, cromo y cobalto, siendo preferidos el cobre,  
el cromo y el cobalto. El cobre y el níquel forman complejos  
metálicos 1:1, el hierro forma complejos metálicos 1:2 y el  
cromo y el cobalto forman ambos complejos metálicos 1:1 y 1:2.  
También son posibles los complejos metálicos mixtos, es decir,  
15 los que contienen como mínimo dos metales diferentes.

Aunque en los compuestos de la invención es esencial  
que por lo menos uno de los grupos azo en D- o en -D- esté me-  
talizado, es posible producir en los radicales D- o -D- y en  
el radical y el componente copulante K una nueva metalización,  
20 por ejemplo de otros grupos azo y la metalización procedente  
de la presencia de otros grupos metalizados en los compuestos,  
v.g. grupos hidroxilo y ácido carboxílico en posiciones orto o  
posiciones relativas equivalentes. Sin embargo, en los compues-  
tos preferidos de la invención, la metalización se produce  
25 exclusivamente en el radical D- o -D-.

La invención también proporciona un procedimiento pa-  
ra la producción de los colorantes poliazos metálicos comple-  
jos, cuyo procedimiento consiste en:

30 a) copular el derivado monodiazó o bisdiazó de una  
amina o diamina D-NH<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>N-D-NH<sub>2</sub>, donde D es el definido

1            anteriormente, con un componente copulante K definido anteriormente o bien

5            b) metalizar un colorante poliazó que contiene, como radical componente copulante, un radical de un componente copulante K definido anteriormente y como radical componente diazo o bisdiazo un radical  $Dx-N=N-Dx$ , donde Dx contiene por lo menos un grupo azo metalizable.

10           Los procedimientos anteriores pueden llevarse a cabo por métodos convencionales, implicando el primero la diazotación y copulación de un componente diazo ya metalizado y el último la metalización como etapa final después de haber realizado la diazotación y la copulación. Se observará que puede utilizarse una combinación de ambos procedimientos por ejemplo copulando un componente diazo ya metalizado con  
15           un componente copulante K, seguido de una nueva metalización con un metal igual o diferente.

20           La diazotación y la copulación tienen lugar en la forma habitual, así como la metalización, empleando la cantidad necesaria de compuestos metálicos para la producción de los complejos metálicos. Los compuestos de cobre adecuados son, por ejemplo, el cloruro, acetato, formiato o preferiblemente sulfato de cobre (II). Los compuestos de níquel adecuados son, por ejemplo, formiato de níquel, acetato de níquel y sulfato de níquel. Los compuestos de cromo adecuados son, por ejemplo, trióxido de cromo, cloruro de cromo  
25           (III), sulfato de cromo (III), formiato de cromo (III), acetato de cromo (III), sulfato de potasio y cromo (III) y sulfato de amonio y cromo (III); los cromatos, v.g. cromato o  
30           bicromato sódico o potásico, también son adecuados para la metalización en presencia de un agente reductor suave como

1 la glucosa. Los compuestos de cobalto son, por ejemplo, for-  
miato, acetato, sulfato y cloruro de cobalto (II), preferi-  
blemente en presencia de un agente oxidante como ácido ni-  
5 trobencenosulfónico, peróxido de hidrógeno u oxígeno (aire),  
para oxidar el  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ . Los compuestos de hierro emplea-  
dos son, por ejemplo, sulfato o nitrato de hierro (II) o  
(III) o tricloruro de hierro.

10 Los compuestos producidos de acuerdo con esta inven-  
ción pueden ser separados por métodos conocidos de la mezcla  
de reacción y purificados si es necesario. Pueden emplearse  
en forma diluída, u opcionalmente con los agentes diluyentes  
habituales y ventajosamente se utilizan en forma de sales.

15 Los compuestos complejos metálicos de esta invención,  
especialmente los que contienen grupos sulfo en D- o -D-,  
son útiles como tintes aniónicos y pueden ser empleados en  
general para teñir substratos textiles o no textiles que  
pueden ser teñidos con los tintes aniónicos. Estos son, por  
ejemplo, substratos de celulosa natural o regenerada, poli-  
20 amida natural o sintética, poliuretano o poliolefinas modi-  
ficadas básicas, que pueden encontrarse en cualquier forma,  
v.g. como fibras sueltas, filamentos, hilos, fieltros, géne-  
ros no tejidos, géneros tejidos, géneros de punto, artículos  
semiacabados o confeccionados o incluso en forma de artículos  
25 configurados que no contienen fibras; el papel es ventajosa-  
mente teñido en masa o después de la formación de las hojas.  
El aluminio anodizado y especialmente el cuero también pue-  
den ser teñidos. El aluminio puede ser anodizado por cual-  
quier procedimiento habitual y el cuero puede ser curtido  
por cualquier método de curtición habitual, v.g. empleando  
30 agentes curtientes vegetales o sintéticos o curtido al cromo

1 o. curtido al semicromo.

5 La tinción puede tener lugar por cualquier método habitual que sea adecuado para el substrato que ha de ser teñido, por ejemplo, especialmente con los géneros tejidos, por los métodos de agotamiento, teñido en foulard o estampación, donde los colorantes pueden ser utilizados hasta el límite de saturación del substrato.

10 Los colorantes de esta invención presentan buen poder igualador cuando se aplican sobre cuero de diferentes curtidos, así como un buen poder colorante, uniforme, sobre el lado del grano y sobre el lado de la carne y los colorantes que contienen en D- o en -D- por lo menos tantos grupos sulfo como grupos azo poseen buena solidez a la migración. Asimismo, la solidez a la luz en el cuero es en general notable y especialmente cuando D- o -D- contiene un solo grupo azo.

15 Empleado diferentes compuestos de esta invención puede obtenerse una amplia variedad de colores teñidos, desde el amarillo al rojo oscuro y violeta así como tonos marrones y grises.

20 Los colorantes de esta invención pueden ser utilizados solos y en combinación con otros colorantes comparables.

25 En los siguientes ejemplos, salvo indicación en contrario, las partes y porcentajes se dan en peso y las temperaturas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

30 Se agitan durante 10 horas a 98° 276 partes de ácido salicílico, 100 partes de solución de hidróxido sódico al 20 % y 42 partes de paraformaldehído. El fundido viscoso resultante que ya no presenta trazas de formaldehído se neutra-

1 liza con 155 partes de solución de hidróxido sódico al 30 %, se seca a vacío a 100° y después se muele. Se obtienen 320 partes de un polvo ligeramente parduzco.

EJEMPLO 2

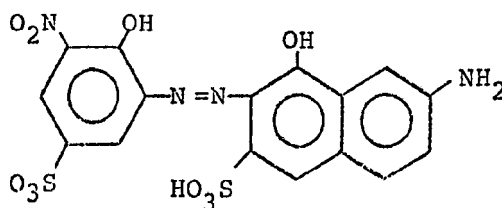
5 Se agitan durante 10 horas a 98° 276 partes de ácido salicílico, 130 partes de solución de hidróxido sódico al 30 % y 51 partes de paraformaldehído. El fundido viscoso resultante, que ya no presenta trazas de formaldéhido, se neutraliza con 130 partes de solución de hidróxido sódico  
10 al 30 % y se lleva a 600 partes con agua.

EJEMPLO 3

15 Se calientan a reflujo durante 2 horas 138 partes de ácido salicílico, 75 partes de una solución de hidróxido sódico al 10 % y 24 partes de paraformaldehído. Después se añaden gota a gota a la solución mantenida a ebullición, a lo largo de una hora, 22 partes de resorcina disueltas en 20 partes de agua. Finalmente se añaden 4 partes más de paraformaldehído y la mezcla se calienta a reflujo durante 7 horas. El producto de concentración se neutraliza por adición  
20 de 80 partes de hidróxido sódico al 30 % y se agrega agua hasta dar 400 partes.

EJEMPLO 4

25 Se agitan 48,4 partes de un compuesto que en forma de ácido libre responde a la fórmula XIV:



XIV.

1 obtenido por diazotación de ácido 2-amino-1-hidroxi-6-nitro-  
benceno-4-sulfónico y copulación al álcali con ácido 2-amino-  
8-hidroxinaftalen-6-sulfónico, con 400 partes de agua y  
5 12 partes de acetato de cromo (III), durante 5 horas a 98°,  
a un pH de 4 a 5. Después de esta cromización, la mezcla de  
reacción se lleva con hidróxido sódico a un pH de 11, se  
enfria a 10° y después se lleva con ácido clorhídrico a un  
pH de 1 y finalmente se diazota mediante la adición gota a  
gota de 25 partes en volumen de solución 4N de nitrito só-  
10 dico, manteniendo el pH entre 1 y 0,5 por adición de ácido  
clorhídrico concentrado. Una vez terminada la diazotación,  
la suspensión resultante se agrega gota a gota a 32 partes  
del producto del Ejemplo 1, disueltas en 80 partes de agua,  
a 10° y a un pH 13, siendo mantenido el pH en 13 mediante  
15 la adición de hidróxido sódico concentrado.

El colorante resultante se aísla por adición de clo-  
ruro sódico y ácido clorhídrico. El producto secado a vacío  
a 100° forma un polvo blanco que tiñe el cuero en tonos  
grises con notable solidez a la luz y a la humedad.

20

EJEMPLO 5

Repitiendo el Ejemplo 4 pero sustituyendo el produc-  
to del Ejemplo 1 por 60 partes de la solución obtenida del  
Ejemplo 2, se obtiene un colorante de propiedades similares  
a las obtenidas en el Ejemplo 4.

25

EJEMPLO 6

Repitiendo el Ejemplo 4 pero sustituyendo el produc-  
to del Ejemplo 1 por 80 partes de la solución obtenida en  
el Ejemplo 3, se obtiene un colorante de propiedades simila-  
res a las obtenidas en el Ejemplo 4

30



1

4N, manteniéndose el pH entre 1 y 1,5 por adición de ácido clorhídrico concentrado. Después de la diazotación, la suspensión se agrega gota a gota sobre 32 partes del producto del Ejemplo 1 disueltas en 80 partes de agua a 10° y a un pH 13, manteniéndose el pH en 13 por adición de solución concentrada de hidróxido sódico.

5

10

El colorante resultante se aísla por adición de cloruro sódico y ácido clorhídrico. Secando a vacío a 100° se obtiene un polvo rojo oscuro que tiñe al cuero en tonos burdeos con notables propiedades de solidez a la luz y a la humedad.

15

La siguiente tabla contiene otros colorantes de acuerdo con esta invención, donde el radical D- en la forma de ácido libre corresponde a la fórmula

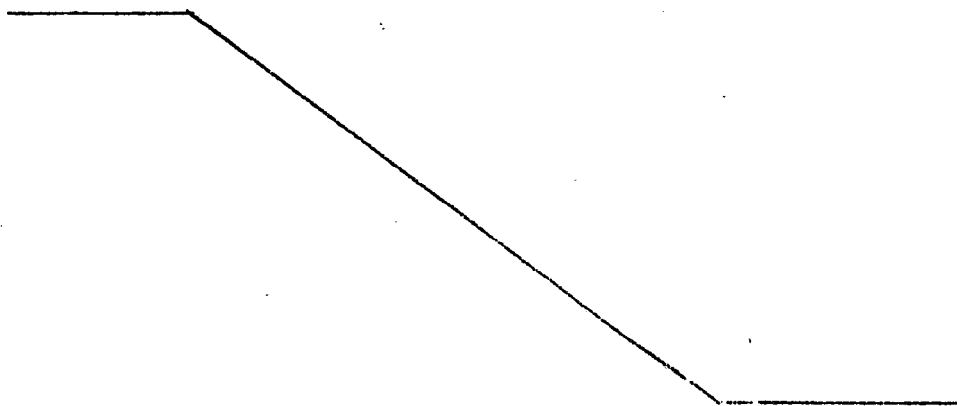


20

siendo producidos los colorantes de forma similar al procedimiento dado en los Ejemplos 4-8 y estando caracterizado por las aminas  $A_2-NH_2$  y  $E_2-NH_2$ , el metal Me unido al complejo y el número n de moles de ácido salicílico utilizado para la producción del producto de condensación del Ejemplo 1 por moles de componente diazo y por la tonalidad de los colorantes del cuero obtenidos.

25

30



Ej. n°	A <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	Me	n	Componente copulante K producido como en el Ejemplo	Tonalidad
1						
5	Acido 2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenceno-5-sulfónico	Acido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	Cr 1:2	2	1	gris
	idem	idem	Co 1:2	2	1	gris
	idem	idem	Cu 1:2	2	1	burdeos
	idem	Acido 2-amino-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico	Cr 1:2	2	1	gris-negro
10	idem	idem	Co 1:2	2	1	gris azulado
	idem	idem	Cu 1:1	2	1	burdeos
	idem	1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	Cr 1:2	2	1	naranja
15	idem	idem	Co 1:2	2	1	marrón amarillento
	idem	1-(3'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	Cr 1:2	2	1	naranja
	idem	idem	Co 1:2	2	1	marrón amarillento
	idem	ácido 3-amino-4-metil-2'-nitrodifenilamino-4-sulfónico	Co 1:2	2	1	marrón
20	Acido 2-amino-1-hidroxi-6-nitrobenceno-4-sulfónico	1-(3-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	Cr 1:2	2	1	naranja
	idem	idem	Co 1:2	2	1	marrón amarillento
	idem	1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	Cr 1:2	2	1	naranja
25	idem	idem	Co 1:2	2	1	marrón amarillento
	idem	ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico	Cr 1:2	2	1	gris azulado
30	idem	idem	Co 1:2	2	1	gris
	idem	ácido 3-amino-4-metil-2'-nitrodifenilamino-4-sulfónico	Co 1:2	2	1	marrón



$E_2-NH_2$	Me	n	Componente copulante K producido como en el Ejemplo	Tonalidad
2-amino-8-hidroxinaftalen-6-sulfónico	Cr 1:2	2	1	gris
idem	Co 1:2	2	1	gris
idem	Cu 1:2	2	1	burdeos
2-amino-5-hidroxinaftalen-7-sulfónico	Cr 1:2	2	1	gris-negro
idem	Co 1:2	2	1	gris azulado
idem	Cu 1:1	2	1	burdeos
(4-aminofenil)-etil-5-pirazolo	Cr 1:2	2	1	naranja
idem	Co 1:2	2	1	marrón amarillento
(4-aminofenil)-etil-5-pirazolo	Cr 1:2	2	1	naranja
idem	Co 1:2	2	1	marrón amarillento
3-amino-4-(1-2'-nitrodifenilamino)-4-sulfónico	Co 1:2	2	1	marrón
(4-aminofenil)-etil-5-pirazolo	Cr 1:2	2	1	naranja
idem	Co 1:2	2	1	marrón amarillento
(4-aminofenil)-etil-5-pirazolo	Cr 1:2	2	1	naranja
idem	Co 1:2	2	1	marrón amarillento
2-amino-5-hidroxinaftalen-6-sulfónico	Cr 1:2	2	1	gris azulado
idem	Co 1:2	2	1	gris
3-amino-4-(1-2'-nitrodifenilamino)-4-sulfónico	Co 1:2	2	1	marrón

Ej. n.º	A <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	Me	n	Componente copulante K producido como en el Ejemplo	Tonalidad	
1	27	2-Amino-1-hidroxi-4-nitrobenzeno	Acido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	Cr 1:2	2	1	gris
5	28	idem	idem	Co 1:2	2	1	marrón oscuro
	29	idem	ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico	Cr 1:2	2	1	negro grisáceo
	30	idem	idem	Co 1:2	2	1	marrón oscuro
	31	idem	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	Cr 1:2	2	1	gris
10	32	idem	idem	Cr 1:2	4	1	gris
	33	idem	idem	Co 1:2	2	1	gris
	34	idem	idem	Cu 1:1	2	1	burdeos
	35	idem	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	Cr 1:2	2	1	gris
15	36	Acido 1-aminobenceno-2-carboxílico	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	Cr 1:2	2	1	marrón
	37	Acido 2-amino-1-hidroxibenceno-4-sulfónico	idem	Cr 1:2	2	1	azul oscuro
	38	Amida del ácido 2-amino-1-hidroxibenceno-4-sulfónico	idem	Cr 1:2	2	1	gris
20	39	2-Amino-4,6-dinitro-1-hidroxibenceno	idem	Cr 1:2	2	1	gris
	40	idem	idem	Co 1:2	2	1	gris
	41	idem	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	Cr 1:2	2	1	gris azulado
	42	idem	idem	Co 1:2	2	1	gris
25	43	idem	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	Cr 1:2	2	1	gris
	44	idem	idem	Co 1:2	2	1	marrón oscuro
	45	idem	ácido 3-amino-4-metil-2'-nitrodifenilamino-4'-sulfónico	Co 1:2	2	1	marrón oscuro

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Ej. n°	A <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	Me	n
27	2-Amino-1-hidroxi-4-nitrobenceno	Ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	Cr 1:2	2
28	idem	idem	Co 1:2	2
29	idem	ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico	Cr 1:2	2
30	idem	idem	Co 1:2	2
31	idem	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	Cr 1:2	2
32	idem	idem	Cr 1:2	4
33	idem	idem	Co 1:2	2
34	idem	idem	Cu 1:1	2
35	idem	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	Cr 1:2	2
36	Acido 1-aminobenceno-2-carboxílico	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	Cr 1:2	2
37	Acido 2-amino-1-hidroxibenceno-4-sulfónico	idem	Cr 1:2	2
38	Amida del ácido 2-amino-1-hidroxibenceno-4-sulfónico	idem	Cr 1:2	2
39	2-Amino-4,6-dinitro-1-hidroxibenceno	idem	Cr 1:2	2
40	idem	idem	Co 1:2	2
41	idem	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	Cr 1:2	2
42	idem	idem	Co 1:2	2
43	idem	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico	Cr 1:2	2
44	idem	idem	Co 1:2	2
45	idem	ácido 3-amino-4-metil-2'-nitrodifenilamino-4'-sulfónico	Co 1:2	2

$\frac{1}{2}$ -NH <sub>2</sub>	Me	n	Componente copulante K producido como en el Ejemplo	Tonalidad
hidroxinaf- ico	Cr 1:2	2	1	gris
	Co 1:2	2	1	marrón oscuro
hidroxinaf ico	Cr 1:2	2	1	negro grisáceo
	Co 1:2	2	1	marrón oscuro
hidroxinaf lfónico	Cr 1:2	2	1	gris
	Cr 1:2	4	1	gris
	Co 1:2	2	1	gris
	Cu 1:1	2	1	burdeos
hidroxinaf lfónico	Cr 1:2	2	1	gris
hidroxinaf ico	Cr 1:2	2	1	marrón
	Cr 1:2	2	1	azul oscuro
	Cr 1:2	2	1	gris
	Cr 1:2	2	1	gris
	Co 1:2	2	1	gris
hidroxi- sulfónico	Cr 1:2	2	1	gris azulado
	Co 1:2	2	1	gris
hidroxinaf fónico	Cr 1:2	2	1	gris
	Co 1:2	2	1	marrón oscuro
etil-2'- no-4'-sul	Co 1:2	2	1	marrón oscuro

1            Repitiendo los Ejemplos 9-45 pero sustituyendo el  
producto de condensación del Ejemplo 1 por la cantidad co-  
rrespondiente del producto de condensación del Ejemplo 2 de  
5            manera que el valor de n permanezca igual, se obtienen tona-  
lidades del colorante similares. Sustituyendo en los Ejemplos  
9-45 anteriores el producto de condensación del Ejemplo 1  
por la cantidad correspondiente del producto de condensación  
del Ejemplo 3, se obtienen colorantes similares con una lige-  
ra tonalidad rojiza.

10

EJEMPLO DE TEÑIDO A

15

En una cuba de tinte se batén durante 30 minutos  
100 partes de un cuero granelado al cromo, recién curtido  
y neutralizado, en un líquido constituido por 250 partes de  
agua a 55° y 0,5 partes del colorante del Ejemplo 4, después  
se tratan en el mismo baño durante 30 minutos más con 2 par-  
tes de un líquido graso aniónico a base de un aceite de tren  
sulfonado y los cueros se secan y curan en la forma habitual.  
Se obtiene un cuero uniformemente teñido en una tonalidad  
gris.

20

EJEMPLO DE TEÑIDO B

25

30

En una tina de tinte se baten 100 partes de piel de  
becerro durante 4 horas con 1000 partes de agua y 2 partes  
de amoníaco y posteriormente se tiñen en un baño nuevo. La  
piel de becerro previamente batida se tiñe en la tina con  
500 partes de agua a 55°, 2 partes de amoníaco y 5 partes  
del colorante disuelto descrito en el Ejemplo 4, durante ho-  
ra y media. Para agotar el baño, se añaden lentamente 4 par-  
tes de ácido fórmico al 85 % y se prosigue el teñido hasta  
que el colorante ha sido completamente fijado. Los cueros  
enjuagados, secos y curados en la forma habitual presentan

1 una tonalidad gris muy uniforme después de pulir la cara superior.

EJEMPLO DE TEÑIDO C

5 En una tina de teñido se batan durante 45 minutos 100 partes de cuero de cordero, de curtido vegetal al cromo, y 5 partes del colorante obtenido en el Ejemplo 4, en un líquido constituido por 1000 partes de agua a 55° y 1,5 partes de una emulsión aniónica de aceite de esperma y el colorante se fija sobre el cuero añadiendo lentamente 5 partes de ácido fórmico al 85 % a lo largo de 30 minutos. Después de los procesos habituales de secado y curado, se obtiene un cuero de 10 tonalidad gris que es muy uniforme.

EJEMPLO DE TEÑIDO D

15 Una solución de 20 partes del colorante producido en el Ejemplo 4 en 847 partes de agua, 150 partes de etilenglicol y 3 partes de ácido fórmico al 85 % se aplica por pulverización, afelpado y revestimiento a la cara del grano de una piel de vaca curtida, peinada y pulimentada.

20 El cuero se seca y cura en condiciones suaves. Se obtiene un cuero de tonalidad gris, con buenas propiedades de solidez.

Los colorantes de los Ejemplos 5 a 45 pueden utilizarse de forma similar, obteniéndose teñidos uniformes del cuero de las tonalidades individuales.

25 En los ejemplos anteriores los colorantes se emplean en combinación con carbonato sódico.

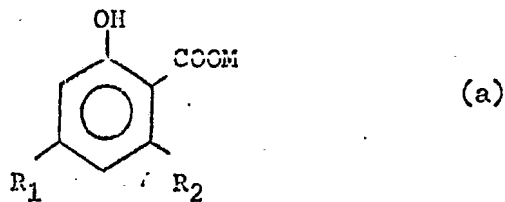
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

30

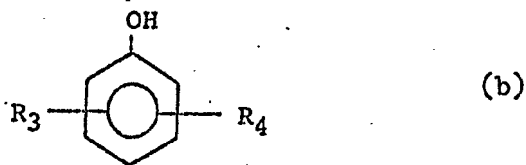
---

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un colorante poliazó complejo metálico que contiene como radical del componente copulante, un radical de un componente copulante K, que es el producto de condensación en condiciones ácidas de formaldehído con un compuesto o mezcla de compuestos de fórmula (a):



y/o un compuesto o mezcla de compuesto de fórmula (b):



donde

$R_1$  a  $R_4$  son independientemente hidrógeno, halógeno, hidróxi o alquilo o alcoxi opcionalmente sustituidos y

M es hidrógeno o un catión no cromóforo;

siendo la relación molar de formaldehído al otro(s) compuesto(s) (a) y/o (b) 0,6:1 como mínimo y donde por lo menos 50 moles por ciento de los otros compuesto (a) y/o (b) contienen un grupo -COOM y, como radical del componente diazo o bisdiazo, un radical D- o -D-, donde D contiene por lo menos un grupo azo metalizado, caracterizado dicho proce-

1

dimiento porque consiste en copular el derivado  
monodiazó o bisdiazó de una amina o de una diamina,  
D-NH<sub>2</sub> ó H<sub>2</sub>N-D-NH<sub>2</sub> donde D es el definido anteriormente,  
con un componente copulante K también definido  
anteriormente.

5

10

2- Se reivindica por último como objeto  
sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que  
se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE  
UN COLORANTE POLIAZO COMPLEJO METALICO.

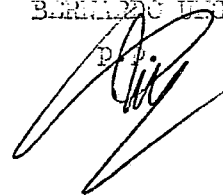
15

Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente memoria descriptiva que consta de  
treinta páginas mecanografiadas.

20

Madrid, 1 de Septiembre 1976

BERNARDO VERRIA



25

30