



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 751**

51 Int. Cl.:

**D06P 3/32** (2006.01)

**D06P 1/38** (2006.01)

**C09B 62/453** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04817273 .8**

96 Fecha de presentación : **28.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1682717**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54

Título: **Método para tinturar reactivamente cuero, así como tinturas y su uso.**

30

Prioridad: **29.10.2003 DE 103 50 368**  
**25.08.2004 DE 10 2004 041 187**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.07.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.07.2011**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Somogyi, Laszlo;**  
**Zamponi, Andrea;**  
**Streicher, Rolf;**  
**Kiesow, Harald y**  
**Erhard, Reiner**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 362 751 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para tinturar reactivamente cuero, así como tinturas y su uso

La presente invención se refiere a un método para tinturar cuero y a nuevas tinturas que son particularmente adecuadas para tinturar reactivamente el cuero.

5 La tinturación de cuero curtido se efectúa en la actualidad con colorantes ácidos, colorantes directos, colorantes de azufre o colorantes básicos. El logro de altas intensidades de color y de estabilidades altas del color, en particular de solidez de color ante la humedad y el sudor se resuelve con dificultad para estos colorantes y para profundidades de color media a alta hasta hoy no se ha resuelto de manera satisfactoria.

10 Para mejorar la solidez del color frente a la humedad y el sudor con frecuencia el cuero se trata con agentes catiónicos para formación de complejos los cuales complejan el colorante y de esta manera disminuyen la solubilidad al contacto con el agua. Sin embargo, las retenciones de color ante la humedad y el sudor y las estabilidades a la fricción que pueden lograrse no son suficientes todavía para matices intensos de color. Además, los artículos de cuero elaborados a partir de éstos tienden a destefñirse durante el uso. El logro de altas retenciones de color en el caso de profundidades de color media a alta requiere una selección muy cuidadosa de colorante y la  
15 armonización del colorante empleado con los auxiliares empleados en el cuero, como también selección adecuada de los agentes engrasantes y de los materiales re-curtientes. Además, regularmente para lograr las retenciones deseadas de color, se requiere aplicar colorante y agente de impregnación de grasa, y en algunos caso también el re-curtiente, en un líquido de inmersión por separado; lo cual tiene como consecuencia una prolongación de la duración de todo el proceso y además una producción incrementada de agua residual, debido al cambio de líquido de inmersión requerido .  
20

Como consecuencia, el proceso de tinturación en medio acuoso y ácido usando tintura convencional para cuero es complejo, prolijo y costoso debido a los diferentes pasos de proceso y a los productos químicos usados conjuntamente. Además, los problemas de retención arriba descritos no se resuelven fundamentalmente por estas  
25 medidas. La razón para esto es que los colorantes convencionales empleados se enlazan al cuero mediante interacciones iónicas. La acción de soluciones alcalinas acuosas, tales como, por ejemplo, líquidos de inmersión para lavar o en ensayos de retención ante el sudor, destruye el enlace iónico entre el cuero y el colorante, de tal modo que el colorante se desprende del cuero y tiñe los materiales circundantes, como por ejemplo los tejidos adyacentes.

30 De manera diferente se ha intentado mejorar la retención del color del cuero tinturado ante colorantes y la humedad mediante tinturado reactivo. Por tinturación reactiva se entiende el uso de colorantes que presentan grupos funcionales que pueden formar un enlace químico covalente con los grupos funcionales del cuero.

Así, T.C. Mullen en "The Leather Manufacturer", 1964, página 18 y siguientes, y en J. Soc. Leather, Trades, Chem. 46, 1962, página 162 y siguientes, así como M.L. Fein et al. en J. Am. Leather Chem. Assoc. 65, 1970, páginas 584-591, describen el uso de colorantes reactivos que tienen un grupo diclorotriazina en calidad de fracción reactiva. Los  
35 rendimientos de fijación logrados, es decir la porción de colorante enlazado químicamente, que aunque con aproximadamente 70 a 75 % son solo moderados y no resuelven los problemas descritos arriba. Además, el método se limita a cuero curtido con cromo.

40 Para superar estas desventajas, para la tinturación de cuero la DE-A 3529294 propone usar colorantes que tienen al menos un grupo 1,3,5-triazinilo con el que está enlazado un sustituyente que tiene un átomo de nitrógeno cuaternario. Sin embargo, los propios estudios de la solicitante sobre N-acetil-lisina como sistema modelo han mostrado que en las condiciones de tinturado allí descritas no se efectúa una formación significativa de enlaces covalentes entre el colorante y el grupo amino de la N-acetil-lisina.

45 K. Rosenbusch et al. en "Das Leder" (El Cuero) 19, 1968, página 284, describen el uso de colorantes Remazol® que tienen un grupo vinilosulfónico o un grupo del cual se libera un grupo vinilo-sulfónico por la acción de álcalis, para tinturar cuero gamuza. Para lograr una fijación suficiente, no obstante se requieren largas duraciones de tinturado a un valor de pH de 10. Debido a las condiciones aplicadas de tinturado, es decir a un pH superior en conexión con largos tiempos de tinturado de 7 horas y más, este proceso puede emplearse sólo para tinturar cuero gamuza el cual es resistente frente a los álcalis de manera conocida. En el caso de otros tipos de cuero, las condiciones de tinturado descritas conducen a un daño del cuero. Estudios propios de la solicitante muestran además que al emplear  
50 colorantes Remazol® que tienen un grupo vinilo-sulfónico no se logra una fijación satisfactoria.

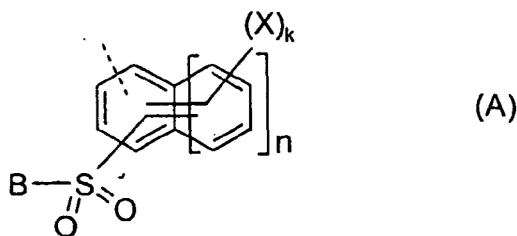
En resumen puede decirse que los procesos conocidos para tinturar cuero con colorantes reactivos no proporcionan buenos rendimientos de fijación de 85% y superiores en el caso de profundidades de matiz de medias a altas. Para alcanzar alta solidez ante humedad y sudor y una buena estabilidad de migración, los rendimientos de fijación alcanzados en el estado de la técnica de 70 a 75 % no son suficientes para resolver los problemas aquí descritos ya que la porción de colorante que no está enlazada debe retirarse mediante lavado de una manera ardua. A las desventajas aquí descritas para la tinturación de cuero con colorantes reactivos también se hace referencia en The Leather Manufacturer, 1964, páginas 18-23. Por lo tanto, no es sorprendente que la tinturación de cuero con colorantes reactivos no se haya impuesto. Por el contrario, hoy en día se buscan otras maneras de enlazar colorantes de manera covalente al cuero, por ejemplo mediante pre-tratamiento del cuero con aldehídos polifuncionales que tienen al menos un grupo reactivo los cuales pueden reaccionar con un grupo reactivo del colorante y se forma un enlace. (Véase DE 100 44 642 A1).

Debido a las desventajas aquí descritas, los métodos no son adecuados en particular para la producción de artículos de cuero para segmentos especiales como zapatos, prendas de vestir, automóviles, guantes y muebles, los cuales disponen de alta solidez de color, en particular solidez ante el lavado, el sudor, la fricción y la migración en profundidades de color medias y altas.

De esta manera, la tarea que sirve de fundamento a la presente invención es proporcionar un método para tinturar cuero en el que se alcanzan alta solidez, en particular solidez ante la humedad, sudor y fricción, como también una alta solidez ante la migración a profundidades de color (intensidades de color) medias y altas. Además, el método deberá poder realizarse en condiciones que no conducen, o solo en un pequeño alcance, a un daño del cuero. En especial el método deberá ser adecuado para producir artículos de cuero para segmentos especiales como calzado, prendas de vestir, automóvil, guantes y muebles, los cuales disponen particularmente de alta solidez, en particular ante el lavado, el sudor, la fricción y la migración, en profundidades de color medias y altas.

Se ha encontrado sorprendentemente que al usar colorantes F que tienen al menos un grupo funcional de la fórmula A definida a continuación, en líquido de inmersión a valores de pH de 7,5 a 11 se resuelve este problema. La tinturación y la fijación en este caso marchan tan rápido que solo se requiere una corta duración de tinturado de 4 h y menos para lograr una intensidad satisfactoria de color y una alta solidez de 85 % y más.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un método para tinturar cuero con al menos un colorante F que tiene al menos un grupo de la fórmula A activable en condiciones alcalinas



30 donde

.... representa el enlace con el residuo de la molécula de colorante;

X representa un residuo que atrae electrones,

k representa 1, 2 o 3,

n significa 0 o 1, y

35 B representa un grupo CH=CH<sub>2</sub> o un grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Q, donde Q representa un grupo que puede disociarse en condiciones alcalinas;

el método comprende el tratamiento del cuero con un líquido de inmersión acuoso que contiene al menos un colorante F, de acuerdo con la invención a un valor de pH de 7,5 a 11, regularmente en el rango de 8 a 11, preferiblemente en el rango de 8,5 a 10,5 y especialmente en el rango de 8,5 a 10.

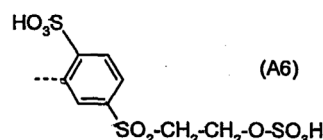
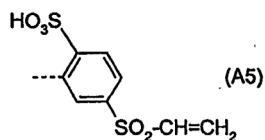
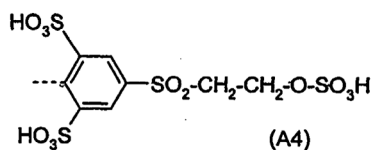
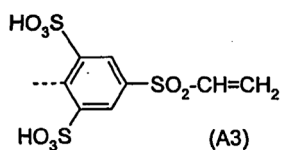
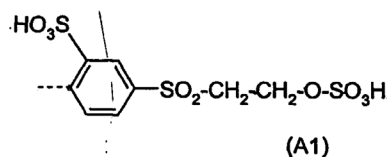
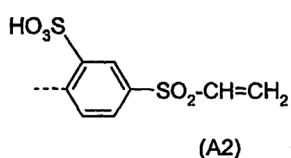
5 Aquí y en lo sucesivo la expresión alquilo representa regularmente un residuo de hidrocarburo lineal o ramificado con 1 a 6 y preferiblemente con 1 a 4 átomos de C (alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o bien de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) como metilo, etilo, propilo, isopropilo y similares. Haloalquilo representa alquilo en el cual los átomos de hidrógeno han sido reemplazado parcial o totalmente por átomos de halógeno, en especial por átomos de flúor, como en trifluorometilo, triclorometilo, pentafluoroetilo, y similares. Alcoxi representa un residuo alquilo enlazado por un átomo de oxígeno, tal como se define previamente. Fenilo opcionalmente sustituido significa que el residuo fenilo puede tener uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3 o 4 sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, alquilo, alcoxi, nitro, ciano, COOH, SO<sub>3</sub>H y similares. Halógeno representa particularmente flúor, cloro o bromo.

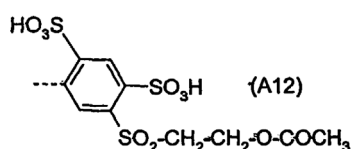
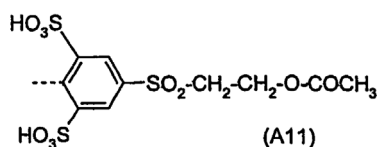
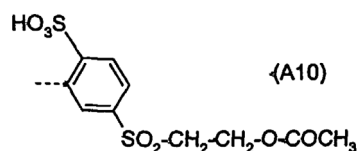
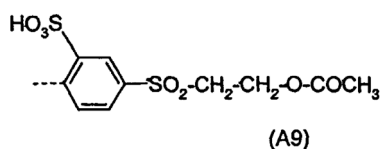
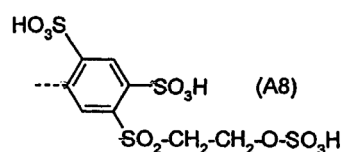
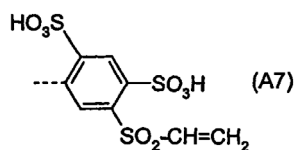
10 Residuos que atraen electrones son aquellos que ejercen un efecto -M y/o un efecto -I sobre el residuo aromático al que están enlazados. Incluyen, por ejemplo, flúor o cloro, CN, NO<sub>2</sub> así como grupos de las fórmulas -C(O)-R<sup>1</sup> y S(O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente uno de otro representan OH, alquilo, haloalquilo, alcoxi o fenilo opcionalmente sustituido. Siempre que el residuo A tenga varios grupos (k >1), entonces los grupos pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, al menos uno de los grupos representa X representa un grupo hidroxisulfonilo (SO<sub>3</sub>H).

15 La variable k representa preferiblemente 1 o 2, es decir que el residuo A tiene 1 o 2 residuos que atraen electrones. En la fórmula A, preferiblemente n representa 0, es decir que el residuo A se deriva de benceno. Siempre que n represente 1 el residuo A se deriva de naftalina. En estos casos el grupo SO<sub>2</sub>-B puede encontrarse en el mismo núcleo de benceno que al menos un grupo X o en otro núcleo de benceno.

20 Por un grupo Q disociable en condiciones alcalinas se entienden residuos que se disocian en condiciones alcalinas, es decir a valores de pH de 7,5 o superiores, eliminando o formando un grupo vinilsulfónico. Ejemplos de grupos de este tipo son halógenos, por ejemplo cloro, bromo o yodo, además -O-SO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, dialquilamino, residuos de amonio cuaternario tales como tri- alquil(de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amonio, bencil-di-alquil(de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-amonio o piridinio enlazado por N, así como residuos de las fórmulas R<sup>3</sup>S(O)<sub>2</sub>-, R<sup>4</sup>S(P)<sub>2</sub>-O-, R<sup>5</sup>C(O)-O-. Aquí, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan independientemente uno de otro alquilo, haloalquilo o fenilo opcionalmente sustituido, en cuyo caso R<sup>5</sup> también puede significar hidrógeno. Q representa preferiblemente un grupo -O-(CO)CH<sub>3</sub> y en particular -O-SO<sub>3</sub>H.

25 Según la invención en la fórmula A, B representa preferiblemente CH=CH<sub>2</sub>, un grupo CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C(O)CH<sub>3</sub> o un grupo CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>H. Principalmente el residuo A se selecciona de los siguientes residuos A1 a A12:





- 5 Entre estos particularmente se prefieren colorantes en los que al menos un residuo A tiene la fórmula A1, A2 o A9.

De manera conveniente, el colorante empleado en el método de la invención tiene 1, 2 o 3, preferiblemente 1 o 2 de los residuos A previamente nombrados. Este residuo A puede ser, aunque no debe ser, componente del cromóforo del colorante y está enlazado preferiblemente a través de un grupo -NH- o -N=N- con la molécula de colorante.

- 10 Por lo regular el colorante F tiene uno o varios grupos funcionales, por ejemplo 1 a 10, principalmente 2 a 8 grupos funcionales por molécula de colorante que confieren solubilidad en agua al colorante F. Regularmente son grupos funcionales aniónicos o ácidos que se disocian a un pH débilmente ácido o alcalino, por lo regular a valores de pH por encima de 4, formándose grupos aniónicos. Ejemplos de grupos de este tipo son grupos de hidroxisulfonio (-SO<sub>3</sub>H), grupos carboxilo (COOH) y grupos hidroxisulfonilo (-O-SO<sub>3</sub>H) así como los aniones de estos grupos. Estos grupos aniónicos/ ácidos pueden estar enlazados al grupo A y/o a otras partes de la molécula de colorante. Siempre que estos grupos estén presentes en el colorante F como grupos aniónicos, se entiende por sí mismo que el colorante también comprende los contraiones requeridos para la neutralización. Los contraiones adecuados son principalmente iones de metal alcalino, especialmente iones de sodio, potasio y litio así como iones de amonio, por ejemplo iones de amonio que se derivan de mono-, di- o trietanolamina.

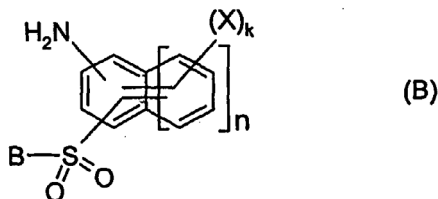
- 20 Para el método de la invención también son adecuados los complejos metálicos, preferiblemente complejos de metales de transición de los colorantes F arriba mencionados, principalmente complejos de los metales de transición de los grupos VI a X del sistema periódico y entre éstos principalmente de Cu, Cr, Fe, Ni, Co, Mn, Zn y Cd. La proporción molar entre el metal de transición y la molécula de colorante en estos complejos metálicos se encuentra usualmente en el rango de 2:1 a 1:2. Por lo regular en estos colorantes la formación de complejos de los iones metálicos no se efectúa por los grupos aniónicos previamente mencionados sino por los grupos hidroxilo desprotonizados, por los grupos amino, por los grupos imino, átomos de nitrógeno que se enlazan a un sistema aromático de  $\pi$ -electrones, o por grupos azo.

Colorantes F típicos en el método de la invención se seleccionan del grupo de las siguientes clases de colorante: colorantes de la serie de ftalocianinas, colorantes de antraquinona, azocolorantes, colorantes de formazan, colorantes de trifenildioxazina y colorantes de triarilmetano.

- 30 Colorantes F de este tipo se conocen del estado de la técnica, por ejemplo de WO 94/18381, EP-A 356 931, EP-A 559 617, EP-A 201 888, DE-A 195 23 245, DE-A 197 31 166, EP 745 640, EP-A 889 098, EP-A 1 097 971, EP-A 880 098 o pueden prepararse de manera análoga a los métodos conocidos de preparación para colorantes

estructuralmente similares, tal como se conocen del estado de técnica que se ha citado aquí y de EP-602 562, - EP-A 597 411, EP-A 592 105 o DE 43 196 74.

Para la preparación de los colorantes F se hace reaccionar un compuesto amino de la fórmula B



5 con un pre-producto colorante que tiene un grupo desplazable de manera nucleofílica, de una manera conocida de por sí. Ejemplos de grupos desplazables de manera nucleofílica son halógeno, principalmente cloro o bromo, el cual está enlazado a un aromático, tal como se presenta en residuos de halotriazina, o en forma de un grupo halosulfonilo o de un grupo halocarbonilo. Del estado de la técnica aquí citado se conocen métodos para este propósito o éstos pueden aplicarse de manera análoga para preparar los colorantes F. De manera alternativa el

10 compuesto amino B inicialmente también puede deazotizarse y después acoplarse a un pre-producto colorante correspondiente. El producto de reacción obtenido durante la reacción del compuesto de amino o de su sal de diazonio con el pre-producto colorante puede ser ya el colorante F o, por su parte, un pre-producto puede representar el colorante F que, de manera análoga a los métodos conocidos, puede procesarse aún hasta el colorante F.

15 Se entiende de por sí que en el método de la invención pueden emplearse, tanto colorantes puros, como también mezclas de colorantes. En el caso de la tintura de cuero, además de los ya mencionados requisitos de altas retenciones, existen requisitos de la calidad de tinturado, por ejemplo penetración, matiz, pureza, homogeneidad de la tinturación, cubrimiento de los granos dañados así como igualdad en el matiz del color del lado de la carne y del grano. Las experiencias propias de los inventores de la presente invención muestran que para todo el perfil de

20 aplicación industrial puede ser ventajoso emplear mezclas de colorantes.

Las mezclas de colorantes pueden ser tanto mezclas que se producen mezclando diferentes colorantes F, como también mezclas que se obtienen durante la producción de los colorantes F. La fracción de los colorantes F en estas mezclas es preferiblemente de al menos 70 % en peso, principalmente de al menos 90 % en peso y particularmente preferible de al menos 99 % en peso, respecto de la fracción química orgánica de color en el colorante. Además de

25 los colorantes F, las mezclas de colorante empleadas en el método de la invención también pueden contener colorantes convencionales para cuero, los cuales no tiene un grupo A. La fracción de colorantes de este tipo por lo regular constituye menos de 30 % en peso, principalmente menos de 10 % en peso y especialmente no más de 5 % en peso, respecto de la fracción química orgánica de color en el colorante.

Siempre que los colorantes F sean mezclas de colorantes F con matices de color similares, la cantidad del colorante individual regularmente es de al menos 10 % molar, principalmente de al menos 20 % molar, respecto de la cantidad total de colorante F en la mezcla. Entre éstas se prefieren mezclas de dos colorantes F, en cuyo caso los componentes individuales tienen una proporción molar de 9:1 a 1:9 y principalmente en el rango de 2:8 a 8:2.

30

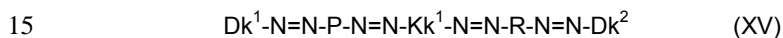
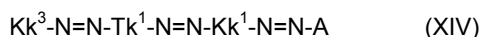
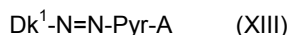
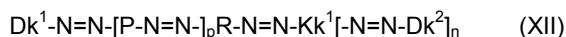
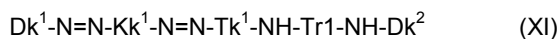
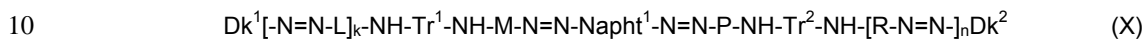
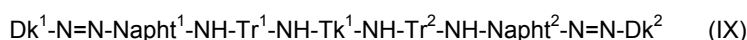
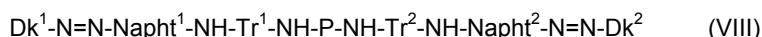
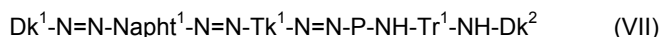
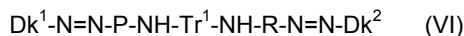
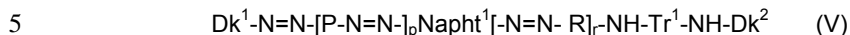
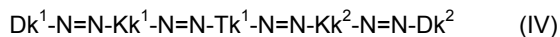
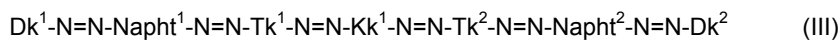
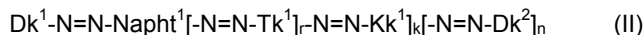
Además, también son de interés mezclas de colorantes en las cuales los colorantes F tienen diferentes matices de color. Una forma de realización de esto es la matización de colorantes, por ejemplo de colorantes de negro con colorantes de otros colores, por ejemplo con colorantes rojos, verdes o azules. Siempre que un colorante se mezcla con uno o más colorantes para matizar, la cantidad de colorantes que matizan será por lo regular de 0,1 a 15 % molar, respecto de la fracción química orgánica de color en el colorante. Otra forma de realización son mezclas de colorantes para el llamado tinturado tricromático. Aquí la mezcla de colorantes contiene 3 o más colorantes F con diferentes matices de color. En este caso, el componente individual por lo regular al menos 1 % molar, principalmente al menos 5 % molar, por ejemplo 5 a 90 % molar, respecto de la cantidad total de colorante F en la mezcla.

35

40

Al mismo tiempo es de tomar en consideración que los colorantes pueden contener sales inorgánicas y además acondicionadores de flujo, dependiendo de las condiciones de producción. La fracción de componentes de este tipo, en lo sucesivo denominados como componentes sin color, por lo regular no es mayor a 60 % en peso y se encuentra muchas veces en el rango de 10 a 50 % en peso, respecto del peso total de componentes de color y sin color del colorante. En una forma preferida de realización de la invención, el colorante F es un azocolorante y preferiblemente un azocolorante que se selecciona entre los colorantes de las fórmulas generales I a XV y sus complejos metálicos:

45



donde:

k, n, p y r independientemente uno de otro representan 0 o 1, en cuyo caso k+n+r en la fórmula II es = 1, 2 o 3;

m significa 0, 1 o 2;

20  $Dk^1, Dk^2$  independientemente uno de otro representan un residuo derivado de una amina aromática o significa un grupo de la fórmula A, en cuyo caso en las fórmulas I - XII y XV al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa respectivamente un residuo de la fórmula A

25  $Kk^1, Kk^2,$  independientemente uno de otro, representan un residuo aromático mono-, di, o trivalente que se ha derivado de benceno, naftalina, pirazol, quinolina, difenilamina, difenilmetano, pirimidina, piridina o éter difenílico, que puede tener opcionalmente uno o varios de los siguientes residuos en calidad de sustituyentes:  $SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $CN$ ,  $CONH_2$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , halógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , hidroxialquilo de  $C_1-C_4$ , carboxi-alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ , alquil(de  $C_1-C_4$ )amino, dialquil(de  $C_1-C_4$ )amino, alquil( $C_1-C_4$ )aminocarbonilo, dialquil( $C_1-C_4$ )aminocarbonilo, alquil(de  $C_1-C_4$ )carbonilamino, N-(alquil( $C_1-C_4$ )carbonil)-N-(alquil( $C_1-C_4$ )carbonil)amino, alquil( $C_1-C_4$ )aminocarboniloxi, dialquil( $C_1-C_4$ )aminocarboniloxi, alquil( $C_1-C_4$ )aminocarbonilamino, dialquil( $C_1-C_4$ )aminocarbonilamino, fenilaminocarboniloxi, fenilaminocarbonilamino, alcoxi( $C_1-C_4$ )carbonilamino,  $C_1-C_4$ -hidroxi-alquil( $C_1-C_4$ )amino, carboxi-alquil( $C_1-C_4$ )amino, fenilcarbonilamino, alquil( $C_1-C_4$ )sulfonilo, hidroxialquil( $C_1-C_4$ )sulfonilo, alquil( $C_1-C_4$ )aminosulfonilo, alquil( $C_1-C_4$ )sulfonilamino, fenilsulfonilo, fenilsulfonilamino, formamida, un residuo de la fórmula  $SO_2NR^{56}R^{57}$ , donde  $R^{56}$  y  $R^{57}$ , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , formilo, alquil( $C_1-C_4$ )carbonilo, alquil( $C_1-C_4$ )oxicarbonilo,  $NH_2-CO$  o alquil( $C_1-C_4$ )aminocarbonilo, alquil( $C_1-C_4$ )aminosulfonilamino, di-alquil( $C_1-C_4$ )aminosulfonilamino, fenilsulfonilamino, el cual puede tener en el anillo de fenilo uno o dos sustituyentes seleccionados entre alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$  o halógeno, o heterociclilo de 5 o 6 miembros, el cual está sustituido opcionalmente por 1, 2 o 3 de los siguientes residuos:  $OH$ , halógeno, alquilo de  $C_1-C_4$  o fenilo, en cuyo caso el heterociclilo aromático de 5 miembros tiene opcionalmente en el nitrógeno un grupo fenilo o un grupo naftilo, el cual puede tener opcionalmente uno o dos de los siguientes residuos:  $OH$ ,  $SO_3H$ , alquilo de  $C_1-C_4$ , y/o alcoxi de  $C_1-C_4$ ;

- Kk<sup>3</sup> representa un residuo monovalente derivado de benceno, pirimidina, piridina o naftalina, el cual tiene opcionalmente 1 o 2 grupos hidroxisulfonilo y opcionalmente 1, 2 o 3 otros sustituyentes seleccionados de SO<sub>3</sub>H, COOH, CN, CONH<sub>2</sub>, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, halógeno, alquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxi-alquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino, N-(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo)-N-(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonil)amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarboniloxi, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarboniloxi, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilamino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilamino, fenilaminocarboniloxi, fenilaminocarbonilamino, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino, hidroxialquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, carboxi-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, fenilcarbonilamino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, hidroxialquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilamino, fenilsulfonilo, fenilsulfonilamino, formamida, un residuo de la fórmula SO<sub>2</sub>NR<sup>56</sup>R<sup>57</sup>, donde R<sup>56</sup> y R<sup>57</sup>, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, formilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-oxicarbonilo, NH<sub>2</sub>-CO o alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo; también representa alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilamino, di-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilamino, fenilsulfonilamino, el cual puede tener en el anillo de fenilo uno o dos sustituyentes seleccionados entre alquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o heterociclilo de 5 o 6 miembros, el cual está opcionalmente sustituido por 1, 2 o 3 de los siguientes residuos: OH, halógeno, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, en cuyo caso el heterociclilo aromático de 5 miembros tiene en el nitrógeno opcionalmente un grupo fenilo o un grupo naftilo, el cual puede tener opcionalmente uno o dos de los siguientes residuos: OH, SO<sub>3</sub>H, alquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi;
- Tk<sup>1</sup>, Tk<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, representan un residuo aromático divalente que se deriva de benceno, difenilamina, difenilo, difenilmetano, 2-fenilbenzimidazol, fenilsulfonilbenceno, fenilaminosulfonilbenceno, estilbenceno o fenilaminocarbonilbenceno, los cuales pueden tener opcionalmente uno o varios de los siguientes residuos como sustituyentes: SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, halógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- L, M, P y R, independientemente uno de otro, representan un residuo aromático bivalente el cual se deriva de benceno o naftalina, los cuales pueden tener opcionalmente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 de los siguientes residuos como sustituyentes: SO<sub>3</sub>H, COOH, CN, CONH<sub>2</sub>, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, halógeno, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxi-alquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino, N-(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonil)-N-(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonil)amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarboniloxi, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarboniloxi, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilamino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilamino, fenilaminocarboniloxi, fenilaminocarbonilamino, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino, hidroxialquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, carboxi-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, fenilcarbonilamino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilo, hidroxialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilamino, fenilsulfonilo, fenilsulfonilamino, formamida, un residuo de la fórmula SO<sub>2</sub>NR<sup>56</sup>R<sup>57</sup>, donde R<sup>56</sup> y R<sup>57</sup>, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, formilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-oxicarbonilo, NH<sub>2</sub>-CO o alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilamino, di-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilamino, fenilsulfonilamino, el cual puede tener en el anillo de fenilo uno o dos sustituyentes, seleccionados entre alquilo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, o heterociclilo de 5 o 6 miembros, el cual está sustituido opcionalmente por 1, 2 o 3 de los siguientes residuos: OH, halógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, en cuyo caso el heterociclilo aromático de 5 miembros tiene opcionalmente en el nitrógeno un grupo fenilo o un grupo naftilo que pueden tener opcionalmente uno o dos de los siguientes residuos: OH, SO<sub>3</sub>H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- Napht<sup>1</sup>, Napht<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, representan un residuo bivalente derivado de naftalina, el cual tiene 1 o 2 grupos hidroxisulfonilo y puede tener opcionalmente 1, 2 o 3 otros sustituyentes seleccionados entre OH, NH<sub>2</sub>, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilamino, fenilsulfonilamino, 4-metilfenilsulfonilamino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilo, di-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilo, fenilaminosulfonilo, 4-metilfenilaminosulfonilo y residuos NHC(O)R<sup>x</sup>, donde R<sup>x</sup> representa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, maleinilo o fenilo;
- Pyr representa pirazol-1,4-diilo el cual está enlazado con el átomo de nitrógeno del grupo A y opcionalmente tiene uno o 2 sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxilo o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- Tr<sup>1</sup>, Tr<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, representan un residuo de 1,3,5-triazin-2,4-diilo, el cual tiene además opcionalmente un átomo de halógeno, un grupo metilo o un grupo metoxi como sustituyentes.



Aquí y en lo sucesivo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (así como las partes de alquilo en alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, di-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, hidroxialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, di-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilo, di-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo y alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino y similares representa un residuo de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, N-propilo, isopropilo, n-butilo y similares.

Hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que tiene un grupo OH como 2-hidroxietilo. De manera correspondiente hidroxialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino representa alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, el cual tiene en el residuo alquilo un grupo OH, como 2-hidroxietilamino.

Carboxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que tiene un grupo carboxilo (grupo COOH) como carboximetilo (CH<sub>2</sub>COOH) y 2-carboxietilo (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH). De manera correspondiente carboxialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino representa alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino que en la parte de alquilo tiene un grupo carboxilo (grupo COOH) tal como carboximetilamino (NH-CH<sub>2</sub>COOH) y 2-carboxietilamino (NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH).

Heterociclilo de 5 o 6 miembros tiene por lo regular 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionado de nitrógeno, oxígeno y azufre, principalmente 1 o 2 átomos de nitrógeno y opcionalmente un átomo de oxígeno o de azufre como miembro de anillo y puede ser saturado, insaturado o aromático. Ejemplos de heterociclilo saturado son morfolinilo, piperidinilo, piperazinilo y pirrolidinilo. Ejemplos heterociclilo aromático son piridinilo, pirazolilo, oxazolilo, tiazolilo, etc.

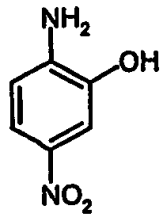
Los colorantes de las fórmulas 1 a XV pueden emplearse, tanto en forma libre, en forma de sus sales y – siempre que dos residuos enlazados por un grupo diazo -N=N- tengan respectivamente un residuo OH, COOH o NH<sub>2</sub> en posición orto hacia el grupo diazo – como complejos metálicos.

En los colorantes de las fórmulas I a XIII y XV, los residuos DK<sup>1</sup> y DK<sup>2</sup> se derivan de aminas aromáticas DK<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub> o DK<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub>, que también pueden denominarse como componentes diazonio. Las aminas DK<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub> o DK<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub> son por lo regular anilina opcionalmente sustituida, α- o β-naftilamina opcionalmente sustituida o aminoquinolina opcionalmente sustituida. De manera correspondiente, por lo regular los residuos DK<sup>1</sup> y DK<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, representan residuos derivados de benceno, naftalina o quinolina, donde naftalina, quinolina y benceno tienen opcionalmente uno o varios, por ejemplo 1, 2 o 3 sustituyentes. Ejemplos de sustituyentes son los siguientes residuos: SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CN, CONH<sub>2</sub>, halógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarboniloxi, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarboniloxi, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilamino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilamino, fenilaminocarboniloxi, fenilaminocarbonilamino, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino, N-(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonil)-N-(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonil)amino, hidroxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, carboxi-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, fenilcarbonilamino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, hidroxialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilamino, fenilsulfonilo, fenilsulfonilamino, formamida, SO<sub>2</sub>NR<sup>56</sup>R<sup>57</sup>, donde R<sup>56</sup> y R<sup>57</sup>, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, formilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-oxicarbonilo, NH<sub>2</sub>CO, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, o heterociclilo de 5 o 6 miembros que está sustituido opcionalmente por 1, 2 o 3 de los siguientes residuos: OH, halógeno, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, en cuyo caso el heterociclilo aromático de 5 miembros tiene opcionalmente en el nitrógeno un grupo fenilo o un grupo naftilo, que opcionalmente pueden tener uno o dos de los siguientes residuos: OH, SO<sub>3</sub>H, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

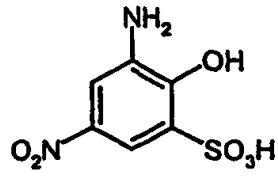
Además, como aminas DK<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub> o DK<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub> también se toman en consideración 4-amino-1-fenilpirazoles donde el anillo de pirazol como también el anillo de fenilo tienen uno o varios, por ejemplo 1, 2 o 3 sustituyentes del tipo nombrado previamente o un grupo B-SO<sub>2</sub>, donde B tiene los significados nombrados previamente. En estos casos DK<sup>1</sup> o DK<sup>2</sup> representan principalmente pirazol-4-ilo, el cual en la posición 1 tiene un residuo fenilo o un grupo de la fórmula A y tiene opcionalmente 1 o 2 sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, COOH, hidroxisulfonilo o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

Dk<sup>1</sup> y Dk<sup>2</sup> representan, independientemente uno de otro, preferiblemente residuos que se derivan de anilina opcionalmente sustituida, de una α- o β-naftilamina opcionalmente sustituida, o representan un grupo A.

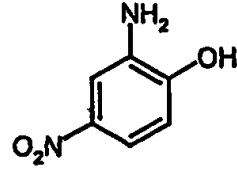
Ejemplos de aminas adecuadas DK<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub> o DK<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub> son los compuestos DK<sup>1</sup> a DK<sup>39</sup> indicados a continuación:



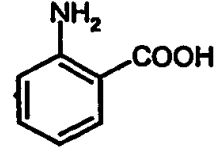
DK1



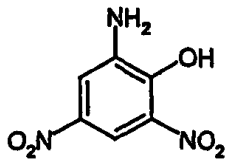
DK2



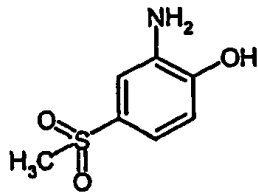
DK3



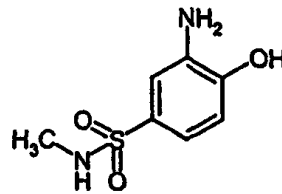
DK4



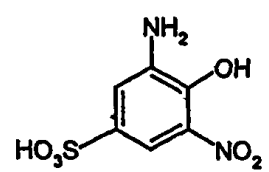
DK5



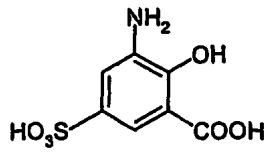
DK6



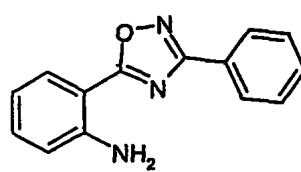
DK7



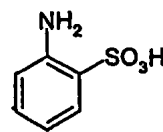
DK8



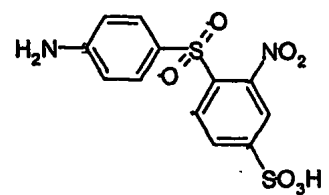
DK9



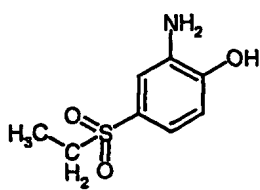
DK10



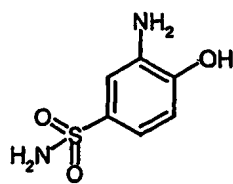
DK11



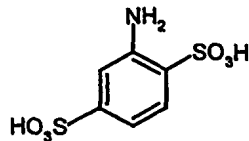
DK12



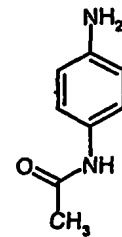
DK13



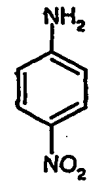
DK14



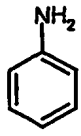
DK15



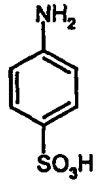
DK16



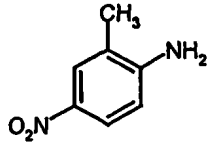
DK17



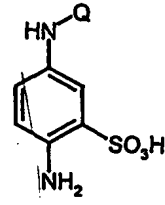
DK18



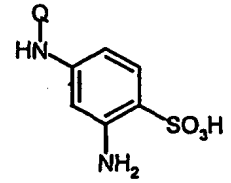
DK19



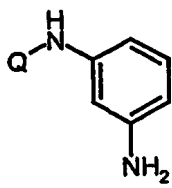
DK20



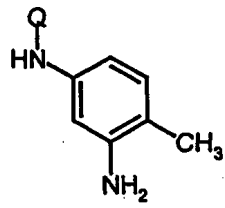
DK21



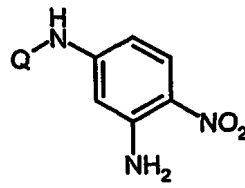
DK22



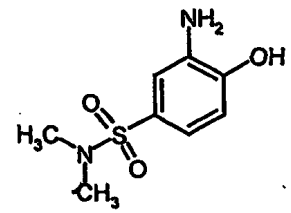
DK23



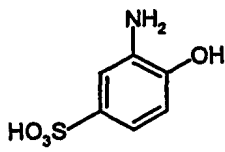
DK24



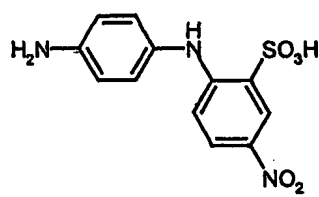
DK25



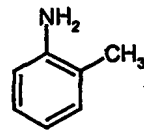
DK26



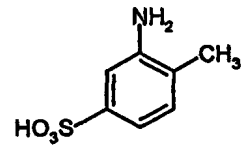
DK27



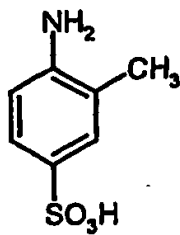
DK28



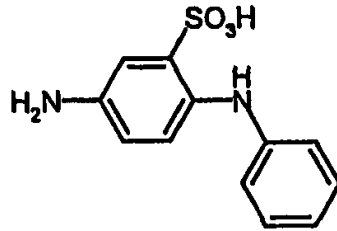
DK29



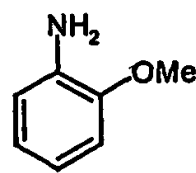
DK30



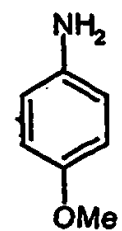
DK31



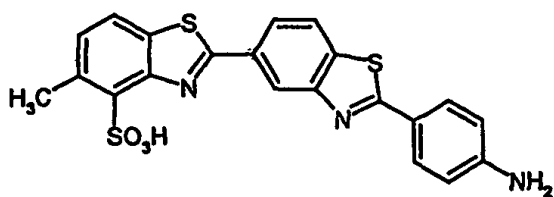
DK32



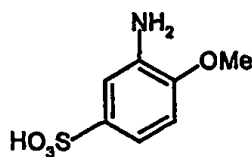
DK33



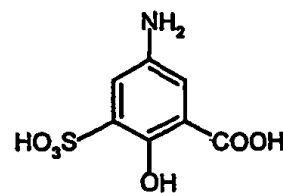
DK34



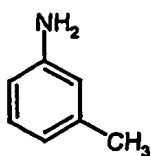
DK35



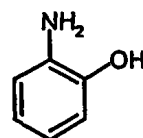
DK36



DK37



DK38

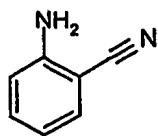


DK39

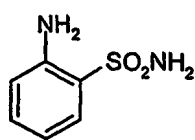
5 Los residuos Q en las fórmulas DK<sup>21</sup> a DK<sup>25</sup> significan hidrógeno alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxi-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilcarbonilo.

10 Diazocomponentes adecuados son las naftilaminas DK40 a DK59 indicadas a continuación: ácido 4-amino-3-hidroxinaftalin-1-sulfónico (DK40), ácido 4-amino-3-hidroxi-6-nitronaftalin-1-sulfónico (DK41), ácido 6-amino-4-hidroxinaftalin-2-sulfónico (ácido gamma, DK42), ácido 4-amino-5-hidroxinaftalin-1-sulfónico (ácido -S-Chicago, DK43), ácido 4-amino-5-hidroxinaftalin-2,7-disulfónico (ácido-H DK44), ácido 4-amino-5-hidroxinaftalin-1,7-disulfónico (ácido-K, DK45), ácido 8-aminonaftalin-2-sulfónico (ácido de Cleve 7, DK146), ácido 6-aminonaftalin-1-sulfónico (ácido D, DK47), ácido 4-aminonaftalin-2,7-sulfónico (DK48), ácido 5-aminonaftalin-2-sulfónico (DK49), ácido 7-amino-4,8-dihidroxinaftalin-2-sulfónico (DK50), ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-1,7-disulfónico (DK51), ácido 3-amino-5-hidroxinaftalin-2,7-disulfónico (DK52), ácido 3-amino-1,5-disulfónico (DK53), ácido 7-aminonaftalin-1-sulfónico (DK54), ácido 4-aminonaftalin-1-sulfónico (DK55), ácido 5-aminonaftalin-1-sulfónico (DK56), ácido 7-aminonaftalin-1,3-bisulfónico (DK57), ácido 4-amino-3-hidroxi-7-[(4-metilfenil)sulfonilamino]naftalin-1-sulfónico (DK58) y ácido 7-amino-4-hidroxinaftalin-2-sulfónico (ácido I, DK59),

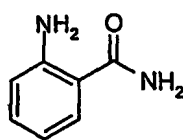
Ejemplos de monoaminas adecuadas Dk<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub> o Dk<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub> son los compuestos DK60 a DK83 indicados a continuación:



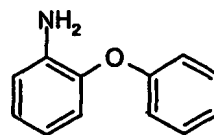
DK60



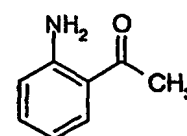
DK61



DK62



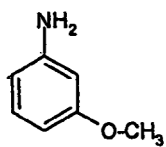
DK63



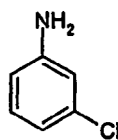
DK64



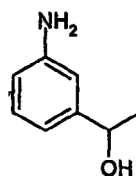
DK65



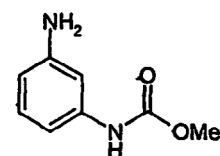
DK66



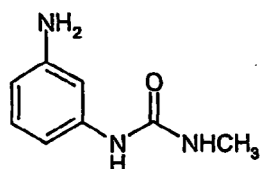
DK67



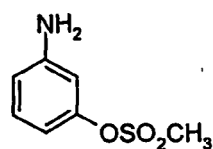
DK68



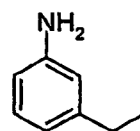
DK69



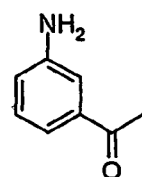
DK70



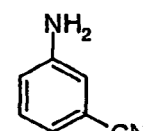
DK71



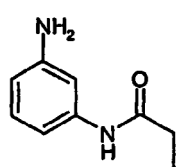
DK72



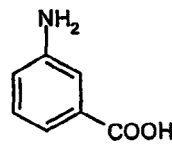
DK73



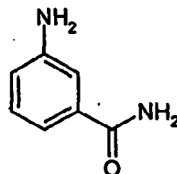
DK74



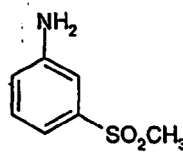
DK75



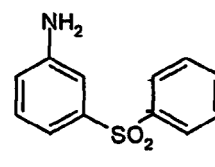
DK76



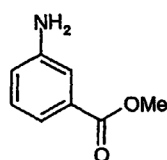
DK77



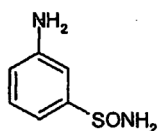
DK78



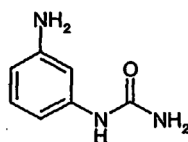
DK79



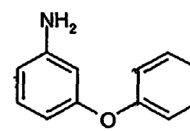
DK80



DK81



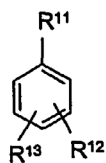
DK82



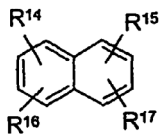
DK83

- 5 Como residuos Kk<sup>1</sup> y Kk<sup>2</sup> se toman en consideración fundamentalmente todos los residuos aromáticos mono-, bi- o trivalentes, como residuos Kk<sup>3</sup> todos los monovalentes, que se derivan de benceno, naftalina, pirazol, difenilamina, difenilmetano, piridina, pirimidina o difeniléter opcionalmente sustituidos, que además tienen 1, 2 o 3 posiciones libres, a los que puede acoplarse sucesivamente un compuesto de diazonio una, dos o tres veces. Los compuestos que sirven como base de los residuos Kk1, Kk2 y Kk3 también se denominan en lo sucesivo componentes de acoplamiento.

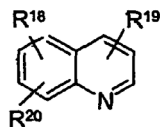
Componentes de acoplamiento adecuados son, por ejemplo, compuestos derivados de benceno de la fórmula general Kk-A, compuestos derivados de naftalina de la fórmula Kk-B, compuestos derivados de quinolina de la fórmula Pck-C, compuestos derivados de pirazol de la fórmula Kk-D, compuestos derivados de difenilmetano de la fórmula Kk-E, compuestos derivados de difenilamina de la fórmula Kk-F, compuestos derivados de piridina de la fórmula Kk-G y compuestos derivados de piridona de la fórmula Kk-H:



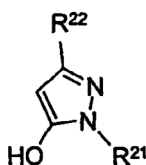
(Kk-A)



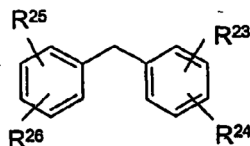
(Kk-B)



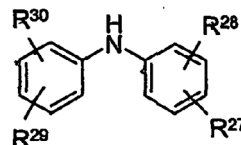
(Kk-C)



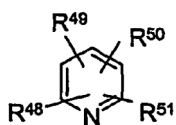
(Kk-D)



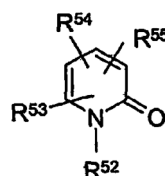
(Kk-E)



(Kk-F)



(Kk-G)



(Kk-H)

- En la fórmula Kk-A  $R^{11}$  representa  $\text{NH}_2$ , OH, alcoxi de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -amino, di-alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -amino, hidroxialquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -amino, carboxialquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -amino, alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -carbonilamino o fenilamino,  $R^{12}$  representa hidrógeno,  $\text{NH}_2$ , OH, alcoxi- $\text{C}_1\text{-C}_4$ , hidroxialquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -amino, carboxialquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -amino, alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -amino, di-alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -amino y  $R^{13}$  representa hidrógeno, alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcoxi de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminocarboniloxi, dialquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminocarboniloxi, alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminocarbonilamino, dialquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminocarbonilamino, fenilaminocarboniloxi, fenilaminocarbonilamino, alcoxi- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -carbonilamino,  $\text{SO}_3\text{H}$ , alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -sulfonilo, hidroxialquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -sulfonilo,  $\text{COOH}$ , Cl, Br, F,  $\text{SO}_2\text{NR}^{56}\text{R}^{57}$ ,  $\text{NO}_2$ , o  $\text{NH}_2$ , en cuyo caso  $R^{56}$  y  $R^{57}$  independientemente uno de otro representa hidrógeno, alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , formilo, alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -carbonilo, alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -oxicarbonilo,  $\text{NH}_2\text{-CO}$ , alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminocarbonilo.

- En la fórmula Kk-B  $R^{14}$  y  $R^{15}$ , independientemente uno de otro, representa hidrógeno o tienen uno de los significados nombrados como  $R^{11}$ , en cuyo caso  $R^{15}$  también puede representar  $\text{SO}_3\text{H}$ .  $R^{16}$  representa hidrógeno, OH,  $\text{SO}_3\text{H}$ , alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -sulfonilamino, alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminosulfonilo, alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminosulfonilamino, Di-alquil- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -aminosulfonilamino, alcoxi- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -carbonilamino, fenilsulfonilamino el cual puede tener en el anillo de fenilo uno o dos sustituyentes, seleccionados entre alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcoxi de  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o halógeno.  $R^{17}$  representa hidrógeno, un grupo OH o un grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ .

En la fórmula Kk-C  $R^{18}$  a  $R^{20}$ , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, OH o alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

- En la fórmula Kk-D,  $R^{21}$  representa hidrógeno, fenilo o naftilo, en cuyo caso los últimos dos grupos mencionados pueden tener 1, 2 o 3 sustituyentes que se seleccionan entre hidrógeno, OH, halógeno, alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$  y del grupo previamente definido B- $\text{SO}^2$ . En una forma de realización de la invención  $R^{22}$  representa uno de los grupos A definidos previamente y principalmente representa uno de los grupos  $A^1$  a  $A^{12}$ .  $R^{22}$  significa hidrógeno,  $\text{COOH}$  o alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

- En la fórmula Kk-E,  $R^{23}$  y  $R^{25}$ , independientemente uno de otro, representa hidrógeno,  $\text{COOH}$ , hidroxilo o alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .  $R^{24}$  y  $R^{26}$ , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, hidroxilo o alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

En la fórmula Kk-F,  $R^{27}$  y  $R^{29}$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ , hidroxilo o alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .  $R^{28}$  y  $R^{30}$  representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, hidroxilo o alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

- En la fórmula Kk-G,  $R^{48}$ ,  $R^{49}$ ,  $R^{50}$  y  $R^{51}$ , independientemente uno de otro, hidrógeno,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ , CN, hidroxilo o alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

En la fórmula Kk-H, R<sup>52</sup>, R<sup>53</sup>, R<sup>54</sup> y R<sup>55</sup>, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, SO<sub>3</sub>H, COOH, NH<sub>2</sub>, CN, hidroxilo o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Ejemplos de componentes de acoplamiento de la fórmula Kk-A son los compuestos de anilina previamente mencionados DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK118, DK21 a DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39, también ácido salicílico (Kk1), 3-aminofenol (Kk2), resorcinol (Kk3), 3-fenilaminofenol (Kk4), 1,3-diaminobenceno (Kk5), 3-acetilamino-anilina (Kk6), 2-nitro-anilina (Kk7), 3-(dietilamino)fenol (Kk8), 3-(morfolin-1-il)fenol (Kk9), 3-(dietilamino)anilina (Kk10), N-acetil-3-(dietilamino)anilina (Kk11), N-(3-hidroxifenil)glicina (Kk12), 3-(2-hidroxietil)aminofenol (Kk13), 2,4-diaminotolueno (Kk14), ácido 2,4-diaminobenzenosulfónico (Kk15), 2,4-diamino-1-nitrobenceno (Kk16), N-(3-amino-6-metilfenil)-glicina (Kk17), ácido 2,4-diamino-5-metilbenzenosulfónico (Kk18), 2,4-diamino-1-hidroxibenceno (Kk54), 2,4-diamino-1-metoxibenceno (Kk55), 2,4-diamino-1-clorobenceno (Kk56), 1,2,4-triaminobenceno (Kk57), 3-(dimetilamino)-anilina (Kk58), 3-(dimetilamino)-1-nitrobenceno (Kk59), 2-(N,N-dietilamino)-4-acetilamino-1-metoxibenceno (Kk60), 2-(N,N-dietilamino)-4-amino-1-metoxibenceno (Kk61), 2,4-diamino-1-benzenosulfonamida (Kk62), 2-amino-4-acetilamino-1-metoxibenceno (Kk63), 2-amino-4-acetilamino-1-clorobenceno (Kk64), 2,4-diamino-1-metilsulfonilbenceno, (Kk65), 2,4-diamino-1-etilsulfonilbenceno, (Kk66) y 2,4-diamino-1-2-hidroxietilsulfonilbenceno (Kk67).

Ejemplos de componentes de acoplamiento de la fórmula Kk-B son 2-naftol-(Kk19), 2-fenilaminonaftalina (Kk20), 4-metil-1-naftol (Kk21), 8-metoxicarbonilamino-2-naftol (Kk22), 8-acetilamino-2-naftol (Kk23), 8-metilaminosulfonil-2-naftol (Kk24), 8-dimetilaminosulfonilamino-2-naftol (Kk25), ácido 6-[(4-metilfenil)sulfonil]amino-4-hidroxinaftalin-2-sulfónico (Kk26), ácido 8-fenilaminonaftalin-1-sulfónico (Kk27), ácido 6-amino-4-hidroxinaftalin-2-sulfónico (DK42), ácido 4-amino-5-hidroxinaftalin-1-sulfónico (DK43), ácido 7-amino-4-hidroxinaftalin-2-sulfónico (DK59), ácido 4-amino-5-hidroxinaftalin-2,7-disulfónico (DK44), ácido 4-amino-5-hidroxinaftalin-1,7-disulfónico (DK45), ácido 8-aminonaftalin-2-sulfónico (DK46), ácido 6-aminonaftalin-1-sulfónico (DK147), ácido 4-aminonaftalin-2,7-sulfónico (DK48), ácido 4-hidroxinaftalin-2,7-disulfónico (Kk28), ácido 3-hidroxinaftalin-2,7-disulfónico (Kk29), ácido 4-(fenilcarbonil)amino-5-hidroxinaftalin-2,7-disulfónico (Kk30), ácido 4,6-dihidroxinaftalin-2-sulfónico (Kk31), ácido 4,5-dihidroxinaftalin-2,7-disulfónico (Kk32), ácido 4-(fenilcarbonil)amino-5-hidroxinaftalin-1-sulfónico (Kk33), ácido 4-hidroxinaftalin-1-sulfónico (Kk34), ácido 4,5-dihidroxinaftalin-1-sulfónico (Kk35), ácido 5-aminonaftalin-2-sulfónico (DK49), ácido 7-hidroxinaftalin-1,3-disulfónico (Kk36), ácido 7-amin-4,8-dihidroxinaftalin-2-sulfónico (DK50), ácido 8-hidroxinaftalin-1-sulfónico (Kk37), ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-1,7-disulfónico (DK51), ácido 3-amino-5-hidroxinaftalin-2,7-disulfónico (DK52), ácido 3-amino-1,5-disulfónico (DK53), ácido 4,8-dihidroxil-7-hidroxicarbonilnaftalin-2-sulfónico (Kk38), ácido 7-aminonaftalin-1-sulfónico (DK54), ácido 4-aminonaftalin-1-sulfónico (DK55), ácido 5-aminonaftalin-1-sulfónico (DK56), ácido 7-aminonaftalin-1,3,5-trisulfónico (DK57) y ácido 4-acetilamino-5-hidroxinaftalin-2,7-disulfónico (Kk39).

Ejemplos de componentes de acoplamiento Kk-C son 2,4-dihidroxiquinolina (Kk40) y 8-hidroxiquinolina (Kk41).

Ejemplos de componentes de acoplamiento Kk-D son 3-metil-5-hidroxipirazol (Kk42), 1-fenil-3-metil-5-hidroxipirazol (Kk43), 1-[4-(2-hidroxisulfoniloxietil)-2-hidroxisulfonilfenil]-3-metil-5-hidroxipirazol (Kk44), ácido 1-[4-(2-hidroxisulfoniloxietil)-2-hidroxisulfonilfenil]-hidroxipirazol-3-carboxílico (Kk45), ácido 1-[4-hidroxisulfonilfenil]-5-hidroxipirazol-3-carboxílico (Kk46) y 1-[6-hidroxisulfonilnaftalin-2-il]-5-hidroxil-3-metilpirazol (Kk47), 1-14-hidroxisulfonilfenil]-3-metil-5-hidroxipirazol (Kk48).

Un ejemplo de componentes de acoplamiento Kk-E es ácido 4,4'-dihidroxidifenilmetan-3,3'-dicarboxílico (Kk49).

Un ejemplo de un componente de acoplamiento Kk-F es 4,4'-dihidroxidifenilamina (Kk50).

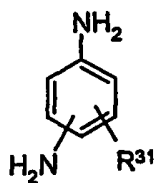
Un ejemplo de un componente de acoplamiento Kk-G es 2,6-diamino-piridina (Kk51).

Ejemplos de componentes de acoplamiento Kk-H son 1-metil-2-piridona (Kk52) y 3-ciano-4-metil-6-hidroxil-1-etilpiridona (Kk53).

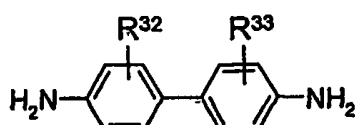
Residuos Kk<sup>3</sup> adecuados son principalmente residuos monovalentes derivados de benceno opcionalmente sustituido o naftalina, por ejemplo los residuos monovalentes derivados de componentes de acoplamiento Kk-A y Kk-B, tales como los residuos derivados de anilina DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39, DK42 bis DK83, Kk1 a Kk48 y Kk51 a Kk67.

Los residuos Tk<sup>1</sup> y Tk<sup>2</sup> son residuos aromáticos bivalentes que se derivan de diaminas aromáticas de las fórmulas Tk<sup>1</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> o Tk<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Estas diaminas también se denominan en lo sucesivo tetraazocomponentes.

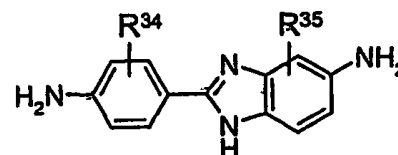
- 5 Tetraazocomponentes adecuados son, por ejemplo, compuestos derivados de benceno de la fórmula general Tk-A, compuestos derivados de difenilo de la fórmula Tk-B, compuestos derivados de fenilbenzimidazol de la fórmula Tk-C, compuestos derivados de difenilmetano de la fórmula Tk-D, compuestos derivados de difenilamina de la fórmula Tk-E, compuestos derivados de fenilsulfonilbenceno de la fórmula Tk-F, compuestos derivados de fenilaminosulfonilbenceno de la fórmula Tk-G, compuestos derivados de estilbena de la fórmula Tk-H y compuestos derivados de fenilaminocarbonilbenceno de la fórmula Tk-J:



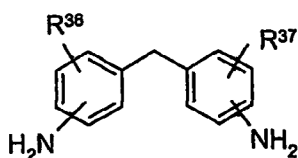
(Tk-A)



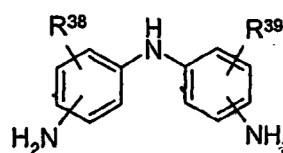
(Tk-B)



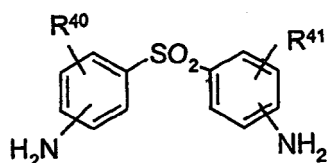
(Tk-C)



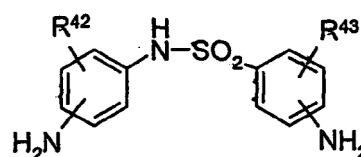
(Tk-D)



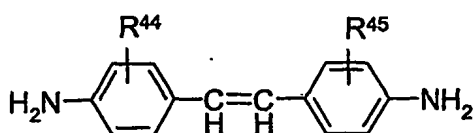
(Tk-E)



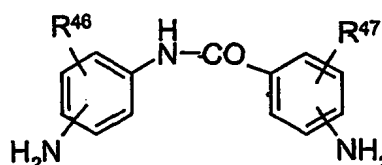
(Tk-F)



(Tk-G)



(Tk-H)



(Tk-J)

10

En la fórmula Tk-A  $R^{31}$  representa, por ejemplo, hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi- $C_1-C_4$ ,  $COOH$  o  $SO_3H$ . Ambos grupos  $NH_2$  se ubican preferiblemente en posición para, uno en relación hacia el otro. Ejemplos de compuestos de la fórmula Tk-A son 1,4-diaminobenceno (Tk1), 1,4-diamino-2-metoxibenceno (Tk2), ácido 2,5-diaminobenzoico (Tk3) y ácido 2,5-diaminobenzenosulfónico (Tk4).

- 15 En la fórmula Tk-B,  $R^{32}$  y  $R^{33}$  representan, independientemente uno de otro, por ejemplo, hidrógeno, OH, alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ ,  $COOH$  o  $SO_3H$ . Ambos grupos  $NH_2$  se ubican preferiblemente en la posición 4 y la posición 4'. Ejemplos de compuestos de la fórmula Tk-B son 4,4'-diaminobifenilo (Tk5), 4,4'-diamino-3,3'-dimetilbifenilo (Tk6), 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxibifenilo (Tk7), 4,4'-diamino-3,3'-dihidroxibifenilo (Tk8), 4,4'-diamino-3-hidroxisulfonilbifenilo (Tk9), 4,4'-diamino-3,3'-bis(hidroxisulfonil)bifenilo (Tk10) y 4,4'-diamino-3,3'-dicarboxibifenilo (Tk11).

- 20 En la fórmula Tk-C,  $R^{34}$  y  $R^{35}$ , independientemente uno de otro representan, por ejemplo, hidrógeno, OH, alquilo de  $C_1-C_4$  o alcoxi de  $C_1-C_4$ . Un ejemplo de un compuesto de la fórmula Tk-C es 6-amino-2-[4-aminofenil]benzimidazol (Tk12).



En la fórmula Tk-D,  $R^{36}$  y  $R^{37}$ , independientemente uno de otro representan, por ejemplo, hidrógeno, OH, alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ , COOH o  $SO_3H$ . Ambos grupos  $NH_2$  se ubican preferiblemente en la posición 4 y la posición 4'. Ejemplos de compuestos Tk-D son bis(4-aminofenil)metano (Tk13), bis(4-amino-3-carboxifenil)metano (Tk14) y bis(4-amino-3-metilfenil)metano (Tk15).

- 5 En la fórmula Tk-E  $R^{38}$  y  $R^{39}$ , independientemente uno de otro, representan por ejemplo hidrógeno, OH, alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ , COOH o  $SO_3H$ . Ambos grupos  $NH_2$  se ubican preferiblemente en la posición 4 y la posición 4'. Un ejemplo de un compuesto Tk-E es (4-aminofenil)(4'-amino-2'-hidroxisulfonilfenil)amina o ácido 4,4'-diaminodifenilamin-2-sulfónico (Tk16).

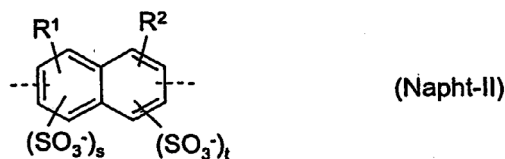
- 10 En la fórmula Tk-F,  $R^{40}$  y  $R^{41}$ , independientemente uno de otro por ejemplo representa hidrógeno, OH, alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ , COOH o  $SO_3H$ . Ambos grupos  $NH_2$  se ubican preferiblemente en la posición 4 y la posición 4'. Un ejemplo de un compuesto Tk-F es bis-(4-aminofenil)sulfona (Tk17).

En la fórmula Tk-G  $R^{42}$  y  $R^{43}$ , independientemente uno de otro, representan por ejemplo hidrógeno, OH, alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ , COOH o  $SO_3H$ . Ambos grupos  $NH_2$  se ubican preferiblemente en la posición 4 y en la 4'. Un ejemplo de un compuesto Tk-G es N-(4'-aminofenil)-4-aminobencenosulfonamida (Tk18).

- 15 En la fórmula Tk-H  $R^{44}$  y  $R^{45}$ , independientemente uno de otro, representan por ejemplo hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , COOH o  $SO_3H$ . Ambos grupos  $NH_2$  se ubican preferiblemente en la posición 4 y en la 4'. Un ejemplo de un compuesto Tk-H es 1,2-bis-(4-amino-2-hidroxisulfonilfenil)eteno (ácido flavónico, Tk19).

- 20 En la fórmula Tk-J  $R^{46}$  y  $R^{47}$ , independientemente uno de otro, representan por ejemplo hidrógeno, OH, alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ , COOH o  $SO_3H$ . Ambos grupos  $NH_2$  se ubican preferiblemente en la posición 4 y en la 4'. Un ejemplo de un compuesto Tk-J es amida de ácido N-(4'-aminofenil)4-aminobenzoico (Tk20).

Residuos preferidos Napht<sup>1</sup> y Napht<sup>2</sup> obedecen a la fórmula general Napht-II:



donde  $R^1$  y  $R^2$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, OH,  $NH_2$  o  $NHC(O)R^3$ , donde  $R^3$  representa hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , maleinilo o fenilo, y al menos uno de los residuos  $R^1$  y  $R^2$  es diferente de hidrógeno,

- 25 ----- representa los enlaces hacia los grupos azo, s y t representan 0 o 1. La suma s + t tiene preferiblemente el valor 1 o 2.

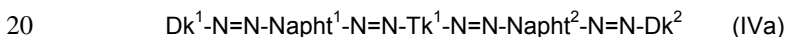
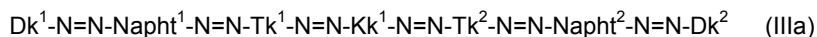
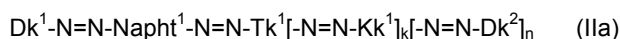
Ejemplos de residuos adecuados Napht<sup>1</sup> o Napht<sup>2</sup> abarcan los residuos II-1 a II-14 listados a continuación:

- 2-hidroxisulfonil-4-hidroxinaftalin-3,6-diilo (II-1),  
 6-amino-2-hidroxisulfonil-4-hidroxinaftalin-3,5-diilo (II-2),  
 30 1-hidroxisulfonil-5-hidroxinaftalin-4,6-diilo (II-3),  
 4-amino-1-hidroxisulfonil-5-hidroxinaftalin-3,6-diilo (H-4),  
 2-hidroxisulfonil-4-hidroxinaftalin-3,7-diilo (II-5),  
 7-amino-2-hidroxisulfonil-4-hidroxinaftalin-3,8-diilo-(II-6),  
 5-hidroxi-2,7-bishidroxisulfonilnaftalin-4,6-diilo (II-7),  
 35 4-amino-5-hidroxi-2,7-bishidroxisulfonilnaftalin-3,6-diilo (II-8)

- 5-hidroxi-1,7-bishidroxisulfonilnaftalin-4,6-diilo (II-9),  
 4-amino-5-hidroxi-1,7-bishidroxisulfonilnaftalin-3,6-diilo (II-10),  
 2-hidroxisulfonilnaftalin-5,8-diilo (II-11),  
 2-amino-5-hidroxi-1,7-bishidroxisulfonilnaftalin-3,6-diilo (II-12),  
 5  
 5-hidroxi-2,7-bishidroxisulfonilnaftalin-3,6-diilo (II-13),  
 3-amino-5-hidroxi-2,7-bishidroxisulfonilnaftalin-4,6-diilo (II-14),  
 2-hidroxisulfonilnaftalin-5,8-diilo (II-15) y  
 1-hidroxisulfonilnaftalin-5,8-diilo (II-16).

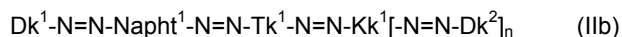
10 Los residuos L, M, P y R son residuos bivalentes, derivados de benceno o naftalina, por ejemplo residuos derivados de los componentes de acoplamiento de las fórmulas Kk-A y Kk-B así como los residuos derivados de los diazocomponentes previamente nombrados, los cuales tienen una posición libre a la cual puede acoplarse un compuesto de diazonio. Ejemplos de estos son los compuestos de anilina DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39, y DK60 a DK83 así como las naftilaminas DK42 a DK59.

15 Entre los compuestos ya mencionados de las fórmulas I a XV particularmente se prefieren los colorantes de las fórmulas generales IIa, IIIa y IVa:



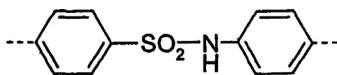
25 En las fórmulas IIa, IIIa y IVa,  $Dk^1$ ,  $Dk^2$ ,  $Napht^1$ ,  $Napht^2$ ,  $Kk^1$ ,  $Tk^1$ ,  $Tk^2$  y  $Kk^1$  tienen los significados previamente nombrados, en cuyo caso uno de los residuos  $Dk^1$  y  $Dk^2$  representan un residuo de la fórmula A, tal como se definió previamente, y principalmente significan uno de los residuos A1 a A12. Los números n y k representan 0 o 1, en cuyo caso  $n+k$  es = 1 o 2. Compuestos de este tipo son nuevos si  $Tk^1$  en la fórmula IIa no representa un residuo derivado de difenilamina, si k es = 0. Por lo tanto, compuestos de este tipo y sus mezclas también son objeto de la presente invención.

Una forma particularmente preferida de realización de los colorantes II o IIa son los colorantes de la fórmula general IIb



30 donde A,  $Dk^2$ ,  $Napht^1$  y  $Kk^1$  tienen los significados ya mencionados, n representa 0 o 1, y donde  $Tk^1$  representa un residuo bivalente, derivado de difenilo, difenilmetano, 2-fenilbenzimidazol, fenilsulfonilbenceno, fenilaminosulfonilbenceno, difenilamina, estilbeno o fenilaminocarbonilbenceno, el cual puede tener opcionalmente uno o varios de los siguientes residuos como sustituyente:  $SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , halógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ ,  
 35 en cuyo caso  $Tk^1$  no representa un residuo derivado de difenilamina, si n es = 0, y en cuyo caso el residuo  $Dk^2$  también puede representar un residuo de la fórmula A, tal como se definió previamente. Colorantes de la fórmula general IIb y principalmente sus mezclas son un objeto particularmente preferido de la presente invención.

Entre los colorantes de la invención de las fórmulas generales IIa IIb IIIa y IVa particularmente se prefieren aquellos colorantes, donde al menos uno de los grupos  $Tk^1$  y/o  $Tk^2$  representa un residuo de la fórmula



donde ----- representa los enlaces hacia los grupos azo.

Entre los compuestos de las fórmulas generales IIa, IIb, IIIa y IVa particularmente se prefieren aquellos colorantes donde Napht<sup>1</sup> y/o Napht<sup>2</sup> representan un residuo bivalente de la fórmula general Napht-II arriba definida y principalmente poseen los significados concretos allí listados.

Entre los compuestos de las fórmulas generales IIa, IIb, IIIa y IVa particularmente se prefieren aquellos colorantes donde uno o ambos residuos Dk<sup>1</sup> y Dk<sup>2</sup> representan uno de los residuos A1 a A12 ya definidos previamente.

En los colorantes de la fórmula general IIb, Kk1 representa, por ejemplo, un residuo derivado de los componentes de acoplamiento de las fórmulas Kk1 a Kk67, DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 a DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39 o DK42 a DK83. Entre los colorantes de la fórmula IIa, IIb y IIIa principalmente se prefieren aquellos donde Kk1 se deriva de un compuesto Kk-A.

Particularmente se prefieren mezclas de los colorantes de la fórmula general IIb. Las mezclas de los colorantes IIb se componen de al menos dos, por ejemplo 2, 3 o 4, colorantes IIb individuales. La cantidad del colorante IIb individual es de al menos 10 % molar y principalmente de al menos 20 % molar, respecto de la cantidad total de colorante F. Se prefieren mezclas de dos colorantes F, donde los componentes individuales se encuentran en la proporción molar en el rango de 9:1 a 1:9, principalmente en el rango de 2:8 a 8:2 y particularmente preferible en el rango de 3:7 a 7:3. Una forma particularmente preferida de realización son mezclas de colorantes IIb, donde los colorantes individuales solo se diferencian en el residuo Kk<sup>1</sup>.

La preparación de los azocolorantes de las fórmulas generales i a XV y de sus complejos metálicos, empleados de acuerdo con la invención, se efectúa de una manera conocida de por sí mediante una secuencia de varios pasos de diazotación/acoplamiento, en cuyo caso el colorante se estructura diazotizando/acoplado sucesivamente, es decir que el acoplamiento de los bloques de construcción individuales de los grupos diazogrupon o NH se efectúa mediante síntesis sucesiva o mediante síntesis convergente, es decir que se generan grupos de moléculas del colorante que ya tienen grupos diazo o grupos NH y a continuación se conectan mediante otra diazotización/acoplamiento con otra parte de la molécula del colorante que así mismo tiene ya uno o varios grupos diazo, opcionalmente por medio de un componente de acoplamiento o de un tetraazocomponente.

Al diazotizar/acoplar sucesivamente, primero se diazotizan, por ejemplo, los componentes diazonio Dk<sup>1</sup> o Dk<sup>2</sup> y se acoplan a un grupo Napht<sup>1</sup> o Napht<sup>2</sup>, Kk<sup>1</sup> o Kk<sup>2</sup> o a un grupo P o R, a continuación se diazotiza nuevamente el producto de reacción y se acopla a otra contraparte de acoplamiento y opcionalmente se repite esta operación hasta que se haya estructurado el colorante. De manera alterna, durante la síntesis sucesiva, el producto de reacción también puede reaccionar sucesivamente con uno o varios compuestos de diazonio.

Durante el acoplamiento sucesivo primero también se hace transferir un tetrazocomponente Tk<sup>1</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> o Tk<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a la sal correspondiente de tetrazonio y uno tras otro se hace reaccionar con la contraparte de acoplamiento Kk<sup>1</sup>, P, Napht<sup>1</sup>, Napht<sup>2</sup>, etc. y a continuación se realizan reacciones de diazotización /acoplamiento.

Pueden prepararse mezclas de dos o más colorantes F, tanto mezclando los componentes de la mezcla deseados, como también usando mezclas de materiales de partida empleados para la preparación de los colorantes F. Por ejemplo, pueden prepararse mezclas de azocolorantes I a XV empleando en la preparación mezclas de al menos dos aminas Dk<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub>, Dk<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub> o A-NH<sub>2</sub>, mezclas de al menos dos componentes de acoplamiento H-Kk<sup>1</sup> o H-Kk<sup>2</sup>, mezclas de al menos dos tetrazocomponentes (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>-Tk<sup>1</sup> o (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>-Tk<sup>2</sup> o mezclas de al menos dos compuestos diferentes Napht<sup>1</sup>H<sub>2</sub> o Napht<sup>2</sup>H<sub>2</sub>. Por supuesto, también pueden emplearse mezclas de 3 o más componentes.

De manera correspondiente a la proporción de mezcla de los colorantes F en la mezcla, en la preparación del colorante F se emplea una mezcla del respectivo material de partida, en el cual el material individual de partida se encuentra presente en una cantidad de al menos 10 % molar, principalmente de al menos 20 % molar, particularmente preferible de al menos 30 % molar, respecto de la mezcla. En mezclas de dos materiales de partida, por ejemplo en una mezcla de dos componentes de acoplamiento H-Kk(1) o H-Kk(2), o en mezclas de dos diazocomponentes o en una mezcla de dos tetrazocomponentes, la proporción molar de los componentes individuales de la mezcla está en el rango de 9:1 a 1:9, principalmente en el rango de 8:2 a 2:8 y particularmente preferible en el rango de 3:7 a 7:3.

La preparación de los azocolorantes de las fórmulas generales I a XV se ilustra con ejemplos por medio de la preparación de los colorantes de la fórmula general IIb. Los métodos empleados para este propósito pueden modificarse de una manera conocida de por sí para estructurar otros azocolorantes de las fórmulas generales I a XV. Colorantes de la fórmula general II b pueden producirse, por ejemplo, en un primer paso mediante tetrazotización del compuesto de diamina  $Tk^1(NH_2)_2$  que sirva de base para el tetrazocomponente  $Tk^1$  y a continuación se acopla inicialmente al compuesto de naftalina  $Napht^1H_2$  que sirve de fundamento para el residuo  $Napht^1$ . A continuación se acopla al compuesto de diazonio, obtenido de esta manera,  $H-Napht^1-N=N-Tk^1-N_2^+$  un compuesto de diazonio  $Dk^1-N_2^+$  o  $A-N_2^+$ , en cuyo caso se obtiene el compuesto  $Dk^1-N=N-Napht^1-N=N-Tk^1-N_2^+$  o  $A-N=N-Napht^1-N=N-Tk^1-N_2^+$ . Este compuesto se acopla a un componente de acoplamiento  $Kk^1H$ , en cuyo caso se obtiene el compuesto de la fórmula IIb con  $n = 0$ . De manera alterna, el compuesto de diazonio  $H-Napht^1-N=N-Tk^1-N_2^+$  puede acoplarse a un componente de acoplamiento  $Kk^1H$ , en cuyo caso se obtiene el compuesto  $H-Napht^1-N=N-Tk^1-N=N-Kk^1$ . A éste se acopla un compuesto de diazonio  $Dk^1-N_2^+$  o  $AN_2^+$ , en cuyo caso se obtiene el colorante de la fórmula IIb con  $n = 0$ .

Colorantes de la fórmula IIb pueden prepararse además acoplando el compuesto  $Dk^1-N_2^+$  o  $A-N_2^+$  a un compuesto  $Napht^1H_2$ , en cuyo caso se obtiene el compuesto de la fórmula  $Dk^1-N=N-Napht^1-H$  o  $A-N=N-Napht^1-H$ . A este compuesto se acopla luego el producto de tetrazotización del compuesto diamino  $Tk^1(NH_2)_2$  que sirve de fundamento al componente tetrazo  $Tk^1$ , en cuyo caso se obtiene el compuesto  $Dk^1-N=N-Napht^1-N=N-Tk^1-N_2^+$  o  $A-N=N-Napht^1-N=N-Tk^1-N_2^+$ . Este compuesto se acopla a un componente de acoplamiento  $Kk^1H$ , en cuyo caso se obtiene el colorante de la fórmula IIb con  $n = 0$ .

Además, pueden prepararse colorantes de la fórmula general IIb en un primer paso mediante tetrazotización del compuesto diamino  $Tk^1(NH_2)_2$ , que sirve de fundamento al componente azo  $Tk^1$  y a continuación inicialmente se acopla al componente de acoplamiento  $Kk^1H$ . Al mismo tiempo se obtiene el compuesto  ${}^+N_2-Tk^1-N=N-Kk^1$ , el cual se acopla luego al compuesto  $Napht^1H_2$ , en cuyo caso se obtiene el compuesto de la fórmula  $H-Napht^1-N=N-Tk^1-N=N-Kk^1$ . A éste se acopla un compuesto de diazonio  $Dk^1-N_2^+$  o  $A-N_2^+$ , en cuyo caso se obtiene el compuesto de la fórmula IIb con  $n = 0$ . De manera alterna el compuesto  ${}^+N_2-Tk^1-N=N-Kk^1$  se acopla al compuesto  $Dk^1-N=N-Napht^1-H$  o  $A-N=N-Napht^1-H$ , en cuyo caso se obtiene el colorante de la fórmula IIb con  $n = 0$ .

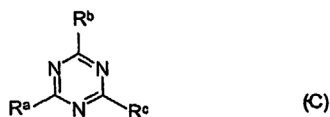
En otra etapa de la reacción al compuesto de la fórmula IIb con  $n = 0$  puede luego acoplarse un compuesto  $Dk^2-N_2^+$ , en cuyo caso se obtienen los colorantes de la fórmula IIb con  $n = 1$ .

También pueden prepararse colorantes de la fórmula general IIb con  $n = 1$  inicialmente mediante diasotización de un compuesto de la fórmula  $Dk^2-NH_2$  y a continuación se acopla al componente de acoplamiento  $Kk^1H$ , en cuyo caso se obtiene el compuesto de la fórmula  $Kk^1-N=N-Dk^2$ . A este compuesto se acopla luego el compuesto  $Dk^1-N=N-Napht^1-N=N-Tk^1-N_2^+$  o  $A-N=N-Napht^1-N=N-Tk^1-N_2^+$ , en cuyo caso se obtienen los colorantes de la fórmula IIb con  $n = 1$ .

También pueden prepararse colorantes de la fórmula general IIb con  $n = 1$  mediante tetrazotización del compuesto de diamino  $Tk^1(NH_2)_2$  que sirve de fundamento al componente tetrazo  $Tk^1$  y se acopla al compuesto  $Kk^1-N=N-Dk^2$ , en cuyo caso se obtiene el compuesto  ${}^+N_2-Tk^1-N=N-Kk^1-N=N-Dk^2$ . Este compuesto se acopla luego al compuesto  $Dk^1-N=N-Napht^1H$ , en cuyo caso se obtienen colorantes de la fórmula IIb con  $n = 1$ .

Para preparar las mezclas preferidas de los colorantes de la fórmula general IIb, en las que los colorantes IIb individuales se diferencian respecto de su residuo  $HKk^1$ , preferiblemente se emplea una mezcla de al menos dos componentes de acoplamiento diferentes  $Kk^1$ , donde los componentes individuales son como se han indicado.

Siempre que los colorantes tengan un residuo de triazina  $Tr^1$  y/o  $Tr^2$ , la preparación de los colorantes también abarca la reacción de un compuesto de triazina de la fórmula C



donde  $R^a$  y  $R^c$  representan halógeno, principalmente cloro y  $R^b$  representa halógeno, metilo o metoxi, con dos componentes amino. Los componentes amino son, por ejemplo, los compuestos monoamino  $Dk^1-NH_2$  o  $Dk^2-NH_2$  llamados como diazocomponentes, los compuestos diamino  $Tk^1(NH_2)_2$  o  $Tk^2(NH_2)_2$  llamados como tetrazocomponentes, así como partes de molécula del colorante que tienen un grupo amino primario.

Métodos de este tipo son conocidos del estado de la técnica para azocolorantes aniónicos y pueden transferirse de manera análoga a la preparación de los colorantes I a XV.

La diazotización y el acoplamiento del compuesto de diazonio o de tetrazonio obtenidos en esto usualmente se efectúa en un medio de reacción acuoso bajo control de pH de una manera conocida de por sí.

- 5 Siempre que las partes componentes de la molécula que se han empleado tengan ya un grupo A que tiene un residuo B de la fórmula  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Q}$ , entonces el valor de pH de la mezcla de reacción no sobrepasará un valor de 8 ya que de otra manera se efectúa una disociación del grupo Q y se forma un grupo vinilo.

- 10 En los acoplamientos de un componente diazonio o de un componente tetrazonio a un compuesto de naftalina de las fórmulas II o Kk-B, el cual ya tiene un grupo OH como también un grupo amino y tiene al menos dos sitios posibles de acoplamiento, debe tenerse en cuenta que el primer acoplamiento se efectúa regioselectivamente en posición orto hacia el grupo amino a valores de pH de máximo 3, mientras que a valores de pH de  $\text{pH} \geq 6$ , preferiblemente  $\text{pH} \geq 8$  se efectúa un acoplamiento regioselectivo en la posición orto del grupo OH.

La reacción de una amina con un compuesto de triazina C se efectúa usualmente a valores ácidos de pH, preferiblemente a pH 7 y principalmente en el rango de pH 1 a pH 4.

- 15 Las temperaturas de reacción requeridas para la diazotización/acoplamiento o para la reacción con triazinas se encuentran por lo regular en el rango de  $0^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$  y principalmente en el rango de 0 a  $30^\circ\text{C}$ . Los tiempos de reacción requeridos se encuentran usualmente en el rango de 5 min a 2 h y principalmente en el rango de 20 minutos a 1 h.

- 20 Las reacciones se efectúan usualmente de manera estequiométrica, es decir los reactantes se hacen reaccionar entre sí en la estequiometría deseada. Los reactantes individuales pueden emplearse, sin embargo, tanto en exceso como también en defecto respecto de la estequiometría deseada. La desviación de la estequiometría deseada por lo regular no es mayor a 20 % molar y principalmente no más de 10 % molar. Con otras palabras, para la reacción de un componente diazonio con una contraparte de acoplamiento la proporción molar de ambos componentes está en el rango de 1:1,2 a 1,2:1 y principalmente en el rango de 1,1:1 a 1:1,1. Para la reacción de un compuesto de tetrazonio con 2 equivalentes molares de una contraparte de acoplamiento, éste se empleará de manera correspondiente en una cantidad de 1,6 a 2,4 mol y principalmente en una cantidad de 1,8 a 2,2 mol por mol de compuesto de tetrazonio.

- 30 A continuación de la secuencia de diazotización / acoplamiento, para la preparación de los complejos de metal de transición se adiciona la sal de metal de transición deseada en forma de una sal adecuada, preferiblemente soluble en agua en la cantidad estequiométrica deseada y se calienta opcionalmente a la temperatura requerida para el acomplejamiento, por ejemplo a temperaturas en el rango de 40 a  $100^\circ\text{C}$ .

- 35 La obtención del colorante a partir de la mezcla acuosa de reacción de una manera usual, por ejemplo evaporando y, especialmente, mediante secamiento por aspersion de la mezcla acuosa de reacción, mediante precipitación del colorante por saturación de la solución con sales neutras y secamiento de la torta prensada. La torta prensada, preferiblemente aún húmeda, preferiblemente en agua puede redisolverse, preferiblemente en agua y puede realizarse una dia- y/o ultrafiltración, para que las sales inorgánicas producidas en la síntesis puedan agotarse y/o la solución pueda enriquecerse respecto del colorante. A continuación puede obtenerse el colorante purificado de esa manera mediante secamiento por aspersion a partir de la solución.

- 40 Para preparar una marca líquida o una formulación líquida del colorante la torta prensada de colorante o el polvo de colorante obtenido al evaporar o secar por aspersion pueden disolverse, por ejemplo en agua, en una mezcla de agua/solvente, en un ácido acuoso o en una base acuosa, en cuyo caso el ácido acuoso y la base acuosa también pueden contener solvente. Como solventes se toman en consideración principalmente solventes miscibles con agua como alcoholes de  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , ácidos carboxílicos orgánicos como ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico, alcanolaminas, dialcanolaminas y trialcanolaminas, tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, también amidas como formamida, acetamida, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido y similares. También es posible preparar directamente a partir de la solución de reacción una formulación líquida del colorante o mediante ultrafiltración y secamiento por aspersion. Opcionalmente, para una concentración suficientemente alta y para la estabilidad de la suspensión líquida se requiere entonces realizar un proceso de dia- y/o ultrafiltración con el fin de agotar las sales inorgánicas resultantes durante la preparación y de concentrar la solución.

- 50 El proceso de la invención abarca un paso de tinturación a un valor de pH de 7,5 a 11. Para este propósito se trata el cuero a tinturar en un líquido de inmersión acuoso que tiene un valor de pH de al menos 7,5 y preferiblemente de al

5 menos 8,0 y que contiene al menos un colorante F del tipo arriba designado. De acuerdo con la invención el valor de pH del líquido de inmersión no sobrepasará un valor de pH 11 y preferiblemente pH 10,5. Principalmente, el valor de pH del líquido de inmersión se encuentra en el rango de 8,5 a 10. Mediante el valor alcalino de pH se logra una fijación del colorante sobre el cuero ya que en estas condiciones el grupo A reacciona con los grupos amino del cuero formando un enlace covalente.

10 Para obtener el pH alcalino para la fijación pueden emplearse álcalis y sistemas búfer cualesquiera. A manera de ejemplo pueden nombrarse carbonatos e hidrocbonatos de metal alcalino, como carbonato de sodio, carbonato de potasio y hidrocbonato de sodio, además hidróxidos de metal alcalino como hidróxido de sodio, metasilicato de sodio, pirofosfatos como pirofosfato de sodio o de potasio, fosfato tripotásico, fosfato trisódico, búfer de bórax/hidróxido de sodio y búfer de fosfato.

15 Las temperaturas requeridas para la fijación del colorante son ventajosamente no mayores a 60°C, principalmente no más de 50°C, y particularmente preferible no más de 40°C, de modo que sea posible un tinturado cuidadoso del cuero. Por lo regular, la tinturación se realiza a temperaturas de al menos 10°C, preferiblemente de al menos 20°C, principalmente de al menos 30°C con el fin de alcanzar una velocidad suficiente de reacción y con esto acelerar la operación de tinturado. Sin embargo, fundamentalmente también son posibles bajas temperaturas. Para cueros curtidos orgánicamente el rango preferido de temperaturas es de 15 a 50°C y particularmente 30 a 40°C. Para cueros curtidos con óxidos de metal se prefiere un rango de temperatura de 15 a 60 °C y particularmente de 30 a 50°C.

20 Para una fijación suficiente por lo regular se requiere, dependiendo del valor de pH y de la temperatura, duraciones de tratamiento de 0,5 h a 4 h. Las duraciones de tratamiento pueden averiguarse por el experto en la materia por medio de experimentos rutinarios simples para cada uno de los colorantes empleados. Principalmente, a valores de pH fuertemente alcalinos en el rango de 9,5 a 11, principalmente a 9,5 a 10,5, la duración de tinturado preferiblemente no es mayor a 2 h, por ejemplo 0,5 a 2 h.

En la tinturación también pueden adicionarse sales, por ejemplo sal de Glauber.

25 Junto con los colorantes F que se usan de acuerdo con la invención, el líquido de inmersión también puede tener colorantes ácidos o directos. Su fracción, sin embargo, no será preferiblemente más de 10 % en peso, principalmente no más de 5 % en peso, respecto de la cantidad total de colorantes en el líquido de inmersión (calculada respectivamente como componente coloreado, químico-orgánico puro del colorante).

30 Usualmente, el colorante F se emplea según la profundidad de color deseada en una cantidad de al menos 0,2 % en peso, muchas veces de al menos 0,5 % en peso y principalmente de al menos 1 % en peso, respecto del peso rebajado del cuero empleado o del producto semiterminado, en cuyo caso las cantidades aquí indicadas se refieren al colorante incluyendo sales de síntesis y acondicionadores de flujo opcionalmente presentes. Respecto de los componentes químicos – orgánicos de color, el colorante se usa usualmente en una cantidad de al menos 0,1 % en peso, muchas veces de al menos 0,3 % en peso y principalmente de al menos 0,5 % en peso, respecto del peso rebajado del cuero empleado o del producto semiterminado. Por lo regular se emplea el colorante calculado como mezcla de componentes químicos-orgánicos + sales de síntesis y acondicionadores de flujo opcionalmente presentes, en una cantidad de hasta 20 % en peso, o en una cantidad de hasta 15 % en peso, calculada como componentes químicos-orgánicos de color y respecto del peso rebajado, en cuyo caso también pueden emplearse cantidades mayores de colorante. Para lograr profundidades de color medias a altas, el colorante F se emplea dependiendo de su coeficiente molar de extinción y de su peso molecular regularmente en una cantidad de 2 a 20 % en peso, muchas veces 3 a 20 % en peso y principalmente en una cantidad de 4 a 20 % en peso, respecto del peso rebajado del peso o del producto semiterminado y calculada como mezcla de componentes químicos-orgánicos + sales de síntesis y acondicionadores de flujo opcionalmente presentes, o en una cantidad de 1 a 15 % en peso, muchas veces 1,5 a 10 % en peso y principalmente 2 a 10 % en peso, respecto del peso rebajado del cuero o del producto semiterminado y calculada como componentes químicos-orgánicos de color.

El líquido acuoso de inmersión puede contener auxiliares aniónicos usuales de tinturación, sustancias tensioactivas no iónicas y productos químicos Wet-end empleados usualmente para tratamiento después de curtido, por ejemplo curtientes, por ejemplo recurtientes poliméricos, curtientes vegetales así como agentes engrasantes (líquidos de grasa) y agentes hidrofobizantes.

50 Como agentes re-curtientes para el proceso de la invención se consideran todos los sistemas usuales en el comercio, por ejemplo:

1. Curtientes vegetales como mimosa, castaña, quebracho;

2. curtientes minerales como materiales curtientes de cromo, hierro, aluminio y circonio;
3. Material de relleno, por ejemplo silicatos laminados, sacáridos, polisacáridos como almidón y harina;
4. Curtientes sintéticos (syntanos), por ejemplo las sustancias descritas en EP 0459 168, EP 0 520 182, US 5, 342, 915 y US 5,186 846, tales como:
- 5 a. Productos de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído,
- b. Productos de condensación de ácido fenolsulfónico-formaldehído,
- c. Productos de co-condensación de ácido naftalinsulfónico y/o ácido fenolsulfónico con hidroxiarilsulfonas tales como bis(hidroxifenil)sulfona y formaldehído,
- 10 d. Productos de co-condensación de ácido naftalinsulfónico y/o ácido fenolsulfónico con oligosulfonas (mezclas de aromáticos poli-nucleares enlazados por puentes de sulfona y que pueden estar sustituidos con -OH o -SO<sub>3</sub>H) y formaldehído,
- e. Productos de co-condensación de ácido naftalinsulfónico, ácido fenolsulfónico con formaldehído y con compuestos que contienen N así como opcionalmente con hidroxiarilsulfonatos o con oligosulfonatos. Ejemplos de compuestos que contienen N son urea, melamina, derivados de melamina como hidroxi -alquil-C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-melaminas, bis-hidroxi-alquil-C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-melaminas o tris-hidroxi-alquil C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-melaminas, hidroxiarilmelaminas o melaninas con una a tres cadenas de óxido de polialquileo en los átomos de N, melem (2,5,8-triamino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenaleno) o derivados de melem, tales como hidroxi-alquil-C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-melemos o melemos con cadenas laterales de óxido de polialquileo en los átomos de N, guanaminas (2,4-diamino-1,3,5-triazinas sustituidas en posición 6) tales como benzoguanamina, acetoguanamina, caprinoguanamina o isobutiroguanamina; derivados de guanaminas tales como N-hidroxi-alquil- C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-guanaminas, así como guanaminas con una o dos cadenas de óxido de polialquileo en los átomos de N, y dicianidamida,
- 15 f. Mezclas de sustancias nombradas bajo los numerales 4.a a 4.e con compuestos de Cr(III);
5. Curtientes de resina, por ejemplo:
  - a. Productos de condensación que contienen sulfito de ácido naftalinsulfónico y formaldehído,
  - 25 b. Productos de condensación que contienen sulfito de ácido fenolsulfónico y formaldehído,
  - c. Mezclas de 5.a. y 5.b.;
6. Curtientes poliméricos que pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica o anfótera. Curtientes poliméricos aniónicos pueden tener grupos carboxilo, por ejemplo, curtientes poliméricos catiónicos pueden tener grupos amino y curtientes poliméricos anfóteros tienen tanto grupos catiónicos como grupos aniónicos. Dependiendo del valor de pH, los polímeros anfóteros pueden tener un carácter o bien aniónico, o bien catiónico. Ejemplos de curtientes poliméricos son:
  - a. Homo- y copolímeros del ácido acrílico y del ácido metacrílico,
  - b. Homo- y copolímeros del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-acrilatos y/o alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-metacrilatos,
  - 35 c. Copolímeros funcionalizados de alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-acrilatos y/o alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-metacrilatos con monómeros que tienen grupos catiónicos o aniónicos o ácidos,
  - d. Copolímeros de anhídridos de ácido carboxílico, etilénicamente insaturados, como anhídrido maléico con alfa-olefinas de C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>, tales como propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, diisobuteno, 1-deceno y similares,
  - e. Copolímeros de anhídrido de ácido dicarboxílico - estireno
  - 40 f. Homo- y copolímeros de nitrilos etilénicamente insaturados como acrilnitrilo y metacrilnitrilo, opcionalmente con otros monómeros monoetilénicamente insaturados como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida

o alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-(met)acrilatos. Ejemplos de curtientes poliméricos se indican en EP-A 1335029 y WO 96/15276, a las cuales se hace referencia a este respecto.

7. Aldehídos como, por ejemplo:

a. Formaldehídos,

5 b. Glutardialdehídos,

c. Oligoaldehídos tal como se describen en WO 03/095681,

d. Curtientes generadores de aldehído, tal como se describen en la Bibliothek des Leders (Biblioteca del cuero), volumen 3, Umschau Verlag editorial, 1984, páginas 26-27, por ejemplo oxazolidinas y compuestos de fosfonio;

8. Agentes dispersantes tal como se describen en US 5, 186 846, por ejemplo:

10 a. Productos de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído y

b. Ligninosulfonatos.

15 Como curtientes pueden emplearse, además, todos los curtientes usuales en el comercio como, por ejemplo, curtientes de cromo, curtientes minerales, syntanos, curtientes poliméricos y curtientes vegetales, como se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen A 15, páginas 259 a 282 y principalmente página 268 y siguientes, 5. Edición, (1990), Verlag Chemie Weinheim Editorial. Curtientes usuales en el mercado también pueden ser mezclas de las clases de curtientes nombradas bajo el numeral 1.-8.

20 Como agentes de impregnación de grasa pueden emplearse todos los agentes de impregnación de grasa usuales en la producción de cuero, principalmente todos los agentes de impregnación de grasa que son usuales en el comercio. Los agentes de impregnación de grasa contienen de manera natural al menos una sustancia hidrófoba, la cual se basa en un hidrocarburo, por ejemplo en una cera natural o sintética, en un aceite nativo o sintético o en una grasa nativa o sintética. Como base de hidrocarburo para agentes de impregnación de grasa se consideran también las sustancias a base de poliisobuteno. Las bases de hidrocarburos que se ilustran con mayor detalle a continuación, pueden modificarse químicamente, por ejemplo:

1. sulfatarse

25 2. sulfonarse

3. sulfitarse

4. sulfoxidarse

5. sulfoclorarse

6. etoxilarse o esterificarse en general

30 Los agentes de impregnación de grasa también pueden contener como base de hidrocarburo a mezclas de componentes no funcionalizados, mezclas de componentes funcionalizados con componentes no funcionalizados o mezclas de componentes funcionalizados.

Las ceras naturales adecuadas para agentes de impregnación de grasa incluyen cera de abejas, cera de montana y cera carnaúba.

35 Las ceras sintéticas adecuadas para agentes de impregnación de grasa incluyen:

- Ceras de polietileno y ceras de copolímeros de etileno, tal como pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres del etileno o copolimerización por radicales libres de etileno con, por ejemplo, ácido (met)acrílico o por catálisis de Ziegler-Natta;

- Ceras de poliisobutileno



- Mezclas de parafina, es decir mezclas de hidrocarburos que tienen 12 o más átomos de carbono y usualmente un punto de fusión en el rango de 25 a 45 °C. Mezclas de parafina de este tipo pueden obtenerse en refinerías o por craqueo, por ejemplo, y son conocidas para el experto en la materia como cera parafínica residual y cera sasol; así como

5 - ceras de éster de montana.

Los aceites naturales adecuados para agentes de impregnación de grasa incluyen principalmente triglicéridos líquidos a temperatura ambiente, tales como aceite de pescado, aceite de pata de res, aceite de oliva, aceite de semilla de algodón, aceite de ricino, aceite de girasol y aceite de maní o cacahuate.

10 Los aceites sintéticos adecuados para agentes de impregnación de grasa incluyen principalmente aceite blanco, aceite de parafina, parafinas funcionalizadas como, por ejemplo parafinas cloradas o sulfocloradas así como polialquilenglicoles como, por ejemplo, polietilenglicol.

Las grasas naturales adecuadas para agentes de impregnación de grasa incluyen principalmente triglicéridos nativos, sólidos a temperatura ambiente, como lanolina, cera shellac y sus mezclas.

Ejemplos de agentes de impregnación de grasa a base de poliisobuteno se describen en WO 03/023070.

15 Otros ejemplos de agentes de impregnación de grasa se describen en WO 03/023069.

Además de las bases de hidrocarburo, los agentes de impregnación de grasa también pueden contener sustancias tensioactivas. Estas incluyen todos los emulsionantes contenidos en agentes de impregnación de grasa, curtientes, agentes hidrófugos y en otros agentes auxiliares para la preparación de cuero. Las sustancias tensioactivas pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o también zwitteriónica. En los agentes de impregnación de grasa según la invención pueden emplearse de manera conveniente sustancias no iónicas o aniónicas como emulsionantes, preferiblemente alcoholes grasos (es decir, mezclas de alcoholes con 10 a 25 átomos de C) o alcoholes grasos oxalquilados con 5 a 100 grupos de óxido de alquileo como emulsionantes no iónicos o sus sulfatos o fosfatos como emulsionantes aniónicos, principalmente las sales de sodio, potasio o amonio de los emulsionantes aniónicos.

25 Como agentes hidrófugos en el proceso de la invención pueden emplearse todos los agentes hidrófugos conocidos para producción de cuero, principalmente sistemas usuales en el comercio, tal como se describen en M. Hollstein: Bibliothek des Leders (Biblioteca del cuero), volumen 4 – Desengrasamiento, grasas, hidrofobización del cuero, 1983.

30 Los productos disponibles comercialmente contienen principalmente uno o varios de los componentes listados a continuación:

1. Copolímeros de alfa-olefinas con anhídridos de ácido dicarboxílico, como anhídrido maleico

2. Parafinas

3. Aceites blancos

4. Siliconas sencillas

35 5. Siliconas funcionalizadas

6. Emulsionantes

Además, los agentes hidrófugos pueden contener todos los componentes que se han descrito para los agentes de impregnación de grasa.

40 Además de otros componentes de agentes de impregnación de grasa se han descrito extensamente agentes hidrófugos a base de silicio y agentes hidrófugos a base de copolímeros de alfa-olefinas con anhídridos de ácidos dicarboxílico, por ejemplo en EP-A 213480, WO 95/22627, WO 98/04748, EP-A 1087021 y WO 01168584. Otros ejemplos de agentes hidrófugos se encuentran en WO 93/17130 y EP-A 372746.

El tipo y la cantidad de curtientes, agentes de impregnación de grasa y agentes hidrófugos empleados dependen de una manera conocida del tipo del artículo de cuero a producirse, del tipo de curtición (curtición mineral o curtición sin metales), del perfil sensorial deseado y del comportamiento físico requerido.

De manera correspondiente, para preparar el cuero se emplean curtientes en las siguientes cantidades:

5 Curtiente polimérico (como solución) en cantidades de hasta 20 % en peso, muchas veces de 3-8 % en peso y/o

Syntanos (calculado como polvo) en cantidades de hasta 30 % en peso, muchas veces de 4-12 % en peso, y/o

10 Curtiembre de resina (calculado como polvo) hasta 15 % en peso, muchas veces 3-6 % en peso y/o hasta 30 % en peso de curtiembre vegetal, muchas veces 4-12 % en peso, en cuyo caso la cantidad total de curtiembre es usualmente de hasta 40 % en peso, por ejemplo de 4 a 40 % en peso y muchas veces de 10 a 40 % en peso, en cuyo caso todos los datos se refieren al peso húmedo del cuero.

Los agentes de impregnación de grasa e hidrófugos se emplean usualmente en las siguientes cantidades: hasta 20 % en peso de agente de impregnación de grasa, muchas veces de 6-12 % en peso y de hasta 20 % en peso de agente hidrófugo, muchas veces de 4-8 % en peso, cada caso respecto del peso húmedo del cuero.

15 La tinturación puede realizarse tanto en una sola etapa como también en 2 etapas. En una tinturación de dos etapas, en una primera etapa primero se trata el cuero con el líquido de inmersión que contiene colorante a valores por debajo de 7,5, por ejemplo pH 3 a 7,4 y preferiblemente a valores de pH en el rango de 4 a 7,4. Este paso sirve para la distribución uniforme del colorante en la sección transversal del cuero. A continuación en la segunda etapa, a valores de pH de al menos 8 a 11, principalmente 8,5 a 10,5 y especialmente 8,5 a 10 se fija el colorante de la manera arriba descrita. También es posible realizar la tinturación en un proceso de una etapa sin anteceder una  
20 etapa de distribución a la etapa de fijación.

25 Opcionalmente, a continuación de la tinturación se realiza un proceso de lavado para retirar colorante que no se haya enlazado químicamente, así como impurezas contenidas en el colorante, por ejemplo colorantes que no contienen ningún grupo A. Sin embargo, este proceso de lavado no es obligatoriamente requerido puesto que en muchos casos ya se presente una fijación cuantitativa o casi cuantitativa del colorante. Siempre que a continuación se lleve a cabo un proceso de lavado, después de tinturar se lava el cuero con agua 1 o varias veces, por ejemplo 1 a 6 veces y principalmente 1 a 4 veces. La cantidad de agua por lo regular no es más de 300 % en peso, respecto del peso rebajado del producto semiterminado, por ejemplo 100 a 300 % en peso. La duración de lavado del paso individual de lavado será usualmente 5 a 60 min y principalmente 10 a 30 min.

30 En el proceso de lavado también pueden emplearse agentes auxiliares no iónicos, aniónicos, catiónicos o también zwitteriónico. Se prefieren agentes auxiliares usuales en el comercio, por ejemplo a base de polivinilformamidas, polivinilpirolidonas, copolímeros de vinilpirolidona/vinilimidazol o pueden basarse en condensados de ácido dicarboxílico o anhídridos de ácido dicarboxílico con aminas o de ácido naftalinsulfónico con formaldehído. Auxiliares de este tipo se describen por ejemplo en EP 0459 168, EP 0 520 182, US 5,342,916 y US 5,186 846.

35 El uso de auxiliares es entonces particularmente razonable si en el colorante se encuentran contenidos subproductos de color o si durante la fijación se originan productos secundarios coloreados. Los auxiliares aseguran que se laven no más de tres veces, posiblemente solo dos veces o en el caso ideal solo una vez, con el fin de retirar todos los componentes secundarios de manera cuantitativa o casi cuantitativa.

40 La tinturación de cuero, incluyendo la re-curtición, engrase y pos-tratamiento, se efectúa por lo demás de una manera conocida, por ejemplo tinturando en un tambor o en una rueda de paletas. Procesos de este tipo se describen detalladamente en el estado de la técnica, por ejemplo in: "Bibliothek des Leders" (Biblioteca del cuero), volumen 3 (Curtientes, curtición y recurtición) [1985], volumen 4 (Desengrasamiento, engrasamiento e hidrofobización en la producción de cuero) [1987] & volumen 5 (La tinturación del cuero) [1987] Editorial Umschau Verlag; "Leather Technicians Handbook", 1983, de J. H. Sharfouse, publicado por Leather Producers Association; y "Fundamentals of Leather Manufacturing", 1993, de E. Heidenmann, publicado por Eduard Roether KG.

45 La tinturación se realiza usualmente después de la pre-curtición, es decir antes, durante o después de la recurtición. La tinturación puede efectuarse tanto en el mismo baño que la recurtición como también en un baño separado. La tinturación preferiblemente se efectúa antes de la recurtición. Preferiblemente después de la tinturación y antes de la pos-curación y de la impregnación de grasa se realizan uno o varios de los pasos descritos arriba.

A la operación de tinturación y a la de recurtición sigue por lo regular una operación de impregnación de grasa con el fin de establecer las propiedades sensoriales deseadas del cuero. Sin embargo, la pos-curación y la impregnación de grasa también pueden realizarse en un paso de proceso. El paso de impregnación de grasa puede realizarse en cualquier etapa del proceso terminal húmedo y se realiza preferiblemente al final del proceso terminal húmedo.

- 5 Por lo regular, tanto la impregnación de grasa como también la recurtición se fijan al final del proceso mediante acidificación, es decir después de la tinturación y opcionalmente de la recurtición y la impregnación de grasa se efectúa una acidificación final. Para acidificar, el valor de pH del baño acuoso del tratamiento se ajusta usualmente adicionando un ácido, principalmente ácido fórmico, a un valor por debajo de 3,7.

- 10 Mediante el proceso de la invención pueden tinturarse fundamentalmente todos los tipos de cuero, es decir productos semiterminados no re-curtidos, como el cuero curtido con óxido de metal (wet-blue en el caso de curtición de óxido de cromo y wet-white en el caso de curtición con óxido de aluminio) y orgánicamente, por ejemplo cuero curtido con aldehído (wet-white) o cuero curtido con vegetales, así como productos semiterminados recurtidos como corteza o cuero crudo (de corteza).

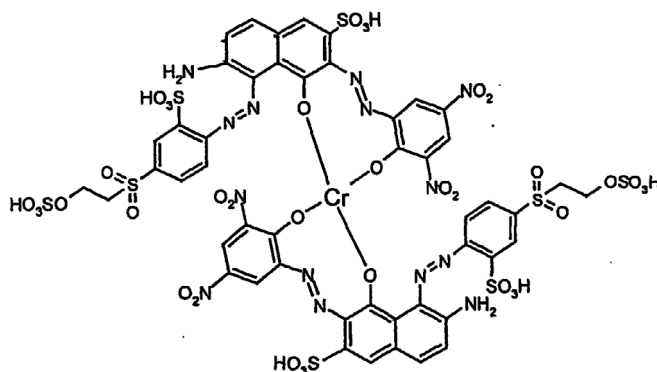
- 15 El proceso de la invención hace posible principalmente la producción de cueros tinturados para artículos cualesquiera de cuero, por ejemplo del sector de calzado, prendas de vestir, automóviles, guantes y muebles. El método de la invención también permite la producción de cuero para carteras y de cuero de reptiles para accesorios. El establecimiento de las propiedades sensoriales, mecánicas y físicas, requeridas para el artículo de cuero respectivo, se efectúa de una manera conocida mediante una selección adecuada para el artículo respectivo de los agentes auxiliares, agentes de impregnación de grasa, agentes hidrófugos y agentes de recurtición.

- 20 El cuero tinturado según el método de la invención se distingue, incluso a profundidades muy grandes de tinte, por un nivel de fijación de color excelente. Particularmente sobresalientes son las fijaciones frente a la fricción y principalmente fijaciones frente al lavado, el sudor y la migración, lo cual no puede lograrse, o puede lograrse pero a una escala muy pequeña, en los cueros tinturados convencionalmente. En pruebas de fijación ante la migración que incluso a una humedad alta y a temperaturas altas, es decir por encima de 50° C, por ejemplo 60 a 100°C, los cueros tinturados según el método de la invención no muestran, o casi no muestran, un ensuciamiento del material de contacto.

La determinación cualitativa y cuantitativa mediante espectroscopia UV/VIS y HPLC muestra que con los colorantes de la invención se logran grados de fijación entre 85 y 100% y muchas veces por encima de 90 %.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención sin limitarla:

30 **Ejemplo 1a:**



- 35 1) 1 mol de MSP (ácido 3-(2-sulfatoetilsulfonil)-6-aminobenzenosulfónico) se suspendió en agua helada y a pH < 1 y a una temperatura de 0-5°C se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico. 1 mol de ácido gamma se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y luego mediante adición de ácido clorhídrico al 21 % en peso se ajustó el valor de pH por debajo de 1. Se obtiene el ácido gamma por precipitación. EL MSP diazotizado se vertió a esta suspensión. La mezcla de reacción se siguió revolviendo a pH < 1 por una hora hasta que no pudo detectarse más MSP diazotizado o ácido gamma libre. Después, el valor de pH se elevó a 3 hasta 8 mediante adición de solución de carbonato de sodio al 15 % en peso.

2) 1 mol de 4,6-dinitro-2-aminofenol se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH < 1 y una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de terminada la reacción, se adicionó 0,20-0,30 mol de sulfato de cromo (III) a la mezcla de reacción y se siguió revolviendo por 1 hora. El colorante se precipitó por saturación de la solución con NaCl y se filtró con succión.

5

De una manera similar al ejemplo 1a pueden obtenerse los complejos metálicos de los colorantes de la fórmula general  $D_k-N=N\text{Napht}-N=N-A$  (= colorantes de la fórmula general II donde  $r = k = 0, n=1$ ), donde  $D_k$  representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 a DK41 o D58 o representa un residuo derivado de A1 a A12, Napht representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo  $A-N=N-$  se efectúa en posición orto hacia el grupo amino de los residuos II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14. Los ejemplos de éstos se reportan en la siguiente tabla 1.

10

### Ejemplo 2a:

La reacción se efectuó según el método descrito en el ejemplo 1a con la diferencia de que no se efectuó reacción con las sales de cromo.

15

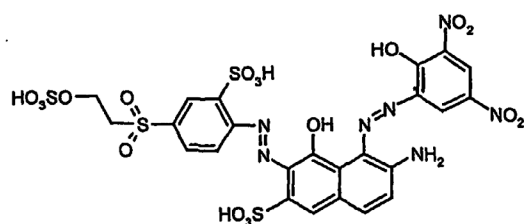
De una manera similar al ejemplo 2a pudieron obtenerse los colorantes de la fórmula general  $D_k-N=N\text{Napht}-N=N-A$  (= colorantes de la fórmula general II donde  $r = k = 0, n=1$ ), donde  $D_k$  representa uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representa un residuo derivado de A1 a A12, Napht representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo  $A-N=N-$  se efectúa en posición orto hacia el grupo amino de los residuos II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14. Ejemplos de éstos se indican en la siguiente tabla 1.

20

Tabla 1:

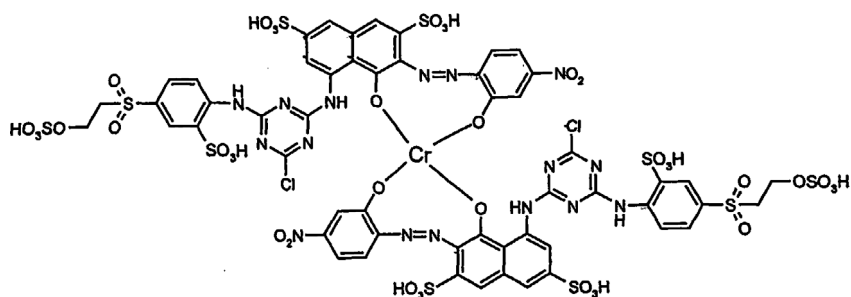
Ejemplo-No.	Dk	Napht	A	Metal
1a	DK5	DK42	A1	Cr
1b	DK41	DK42	A1	Cr
1c	DK41	DK44	A1	Cr
1d	DK5	DK44	A1	Cr
1e	DK3	DK44	A1	Cr
1f	DK5	DK43	A7	Cr
2a	DK5	DK42	A1	-
2b	DK5	DK44	A1	-
2c	DK12	DK44	A1	-
2d	A1	DK59	A1	-
2e	A1	DK44	A1	-
2f	A7	DK44	A7	-
2g	A4	DK44	A4	-
2h	A6	DK44	A6	-

Ejemplo-No.	Dk	Napht	A	Metal
2i	A1	DK44	A6	-
2j	A1	DK45	A1	-
2k	A6	DK45	A6	-

**Ejemplo 3:**

- 1) 1 mol de 4,6-dinitro-2-aminofenol se diazotizó con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico a pH<1 y una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido gamma se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y luego se ajustó el valor de pH por debajo de 1 mediante adición de ácido clorhídrico al 21 % en peso. El ácido gamma se precipitó. A esta suspensión se vertió el 4,6-dinitro-2-aminofenol diazotizado. La mezcla de reacción siguió revolviéndose por una hora a pH<1 hasta que no pudo detectarse más 4,6-dinitro-2-aminofenol azotizado o ácido gamma libre. Después se elevó el valor de pH mediante adición de solución de carbonato de sodio al 15 % en peso a 3 hasta 8.
- 2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a una mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de terminada la reacción se adicionó NaCl y el colorante precipitado de esta manera se filtró por succión.

De manera similar al ejemplo 3, pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general DK-N=N-Napht-N=N-A o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general II donde  $r = k = 0$ ,  $n=1$ ), donde Dk representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83, Napht representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14 y A representa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo de los residuos II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14.

**Ejemplo 4a:****20 Método A**

- 1) 1 mol de tricloro-1,3,5-triazina se suspendió en agua a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido - H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la suspensión de triclorotriazina a un valor de pH de 1-4 y se siguió revolviendo por 30 min.

2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). Después, el valor de pH se ajusta entre 5-8 adicionando carbonato de sodio y se siguió revolviendo por 1 hora.

- 3) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se diazotizó a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3-8. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,20-0,30 mol de sulfato de cromo (III) a la mezcla de reacción y se siguió revolviendo por 1 hora. El colorante se precipitó por saturación de la solución mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

**Método B**

- 1) 1 mol de triclorotriazina se suspendió a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  en agua. 1 mol de ácido - H se disolvió en hidróxido de sodio al 25 % en peso y se adicionó a gotas a la suspensión de triclorotriazina a un valor de pH de 1-4 y se siguió revolviendo por 30 min.

2) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se diazotizó a  $\text{pH} < 1$  y una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3-8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

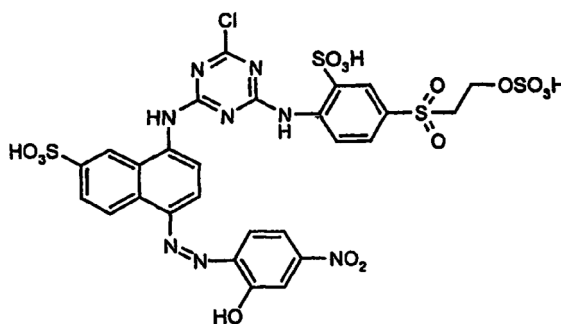
- 3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). Después, se ajustó el valor de pH entre 5-8 mediante adición de carbonato de sodio y siguió revolviéndose por 1 hora. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,20-0,30 mol sulfato de cromo(III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó por saturación de la solución mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

- De manera similar al ejemplo 4a pueden obtenerse los complejos metálicos de los colorantes de la fórmula general  $\text{Dk-N}=\text{NNapht-NH-Tr-NH-A}$  (= colorantes de la fórmula general V donde  $r = p = 0$ ), donde Dk representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, Dk39-Dk41, Dk58, Napht representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 y II-13, Tr es un residuo 2-cloro-1,3,5-triazin-4,6-diilo y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo  $\text{Dk-N}=\text{N-}$  se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo de los residuos II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 y II-13.

**Ejemplo 5a:**

La reacción se efectuó según el método descrito en el ejemplo 4a con la diferencia que no sucedió reacción con sales de cromo.

**Ejemplo 5b:**



30

**Método A:**

1) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se diazotizó a  $\text{pH} < 1$  y una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y reaccionó con una solución de 1 mol de ácido de Cleve-7 en hidróxido de sodio al 25%. El valor de pH se mantuvo por debajo de 3.

- 2) 1 mol de triclorotriazina se suspendió a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  en agua. A esa suspensión se adicionó a gotas la mezcla de reacción obtenida en el paso 1) a un valor de pH de 1-4 y siguió revolviéndose por 30 min.

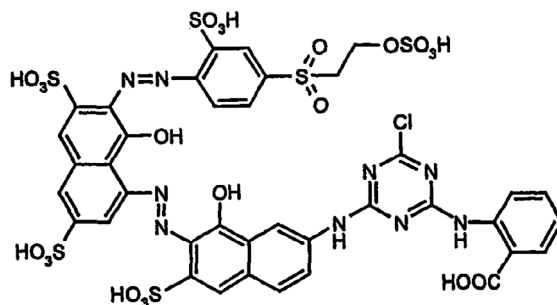
3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). Después se ajustó el valor de pH entre 5-8 mediante adición de carbonato de sodio y siguió revolviéndose por 1 hora. Después de finalizada la reacción el colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

Método B:

- 5 1) 1 mol de triclorotriazina se suspendió a una temperatura de 0-5°C en agua. 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se adicionó a la suspensión de triclorotriazina a un valor de pH de 1-4 y siguió revolviéndose por 30 min.
- 2) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se diazotizó a pH<1 y una temperatura de 0-5°C con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y reaccionó con una solución de 1 mol de ácido de Cleve -7 en hidróxido de sodio al 25%. El valor de pH se mantuvo por debajo de 3.
- 10 3) El producto obtenido en el paso 2) se agregó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). Después se ajustó el valor de pH entre 5-8 mediante adición de carbonato de sodio y siguió revolviéndose por 1 hora. Después de terminada la reacción el colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga a los ejemplos 5a y 5b pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $Dk^1-N=N-Napht-NH-Tr-NH-Dk^2$  o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general V donde  $r = p = 0$ ), donde  $Dk^1$  y  $Dk^2$  respectivamente representan un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A, Napht representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 y II-16, Tr es un residuo 2-cloro-1,3,5-triazin-4,6-diilo y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo  $Dk^1-N=N-$  se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo de los residuos II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 y II-13.

20 **Ejemplo 6a:**



Método A:

- 25 1) 1 mol de triclorotriazina se suspendió a una temperatura de 0-5°C en agua. 1 mol de ácido gamma se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la suspensión de triclorotriazina a un valor de pH de 1-4 y siguió revolviéndose por 30 min.
- 2) 1 mol de ácido antranílico se suspendió en agua helada y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). Después se ajustó el valor de pH entre 5 y 8 mediante adición de carbonato de sodio y siguió revolviéndose por 1 hora.
- 30 3) 1 mol de ácido H se diazotizó a pH<1 y una temperatura de 0-5°C con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3-8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 35 4) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó a pH<1 y una temperatura de 0-5°C con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción el colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

Método B:

1) 1 mol de triclorotriazina se suspendió a una temperatura de 0-5°C en agua. Se disolvió 1 mol de ácido gamma en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la suspensión de tricloro-triazina a un valor de pH de 1 a 4 y siguió revolviéndose por 30 min.

5 2) 1 mol de ácido antranílico se suspendió en agua helada y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). Después, el valor de pH se ajustó entre 5 y 8 mediante adición de carbonato de sodio y siguió revolviéndose por 1 hora.

3) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se acetiló con 1,1-1,5 mol de anhídrido acético.

10 4) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó a pH<1 y una temperatura de 0-5°C con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). El valor de pH se ajustó entre 4 y 7 mediante adición de carbonato de sodio y se mantuvo. Después de terminado el acoplamiento se ajustó el valor de pH por debajo de 1 mediante adición de ácido clorhídrico al 21 % en peso y la mezcla de reacción se calentó a 85-95°C. En esto se disoció el grupo acetilo.

15 5) El producto obtenido en el paso 4) se diazotizó a pH<1 y una temperatura de 0-5°C con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se ajustó entre 4 y 7 mediante adición de carbonato de sodio y se mantuvo. Después de finalizada la reacción se ultrafiltró la mezcla de reacción y se secó.

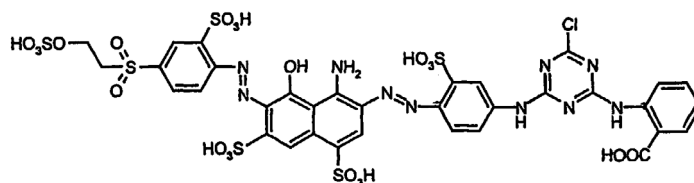
20 De una manera análoga al ejemplo 6a pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-P-N=N-Napht<sup>1</sup>-NHTr-NH-Dk o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general V donde r = 0, p = 1 y P = Napht<sup>2</sup>), donde Dk representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a Dk83, P y Napht<sup>1</sup> independientemente uno de otro representan uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 y II16 o representan un residuo derivado de los diazocomponentes DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, o DK39, Tr es un residuo 2-cloro-1,3,5-triazin-4,6-diilo y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento de los residuos A-N=N- y A-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>2</sup> o Napht<sup>1</sup>. Ejemplos de esto se indican en la siguiente tabla 2.

25

Tabla 2

Ejemplo No.	A	P	Napht <sup>1</sup>	Dk	Metal
6a	A1	DK44	DK42	DK4	-
6b	A1	DK39	DK43	DK5	Cr
6c	A1	DK4	DK42	DK17	Cr
6d	A1	DK27	DK59	DK4	Cr
6e	A7	DK44	DK42	DK4	-
6f	A2	DK44	DK42	DK4	-
6g	A4	DK44	DK42	DK4	-
6h	A6	DK27	DK59	DK4	-



**Ejemplo 7:**

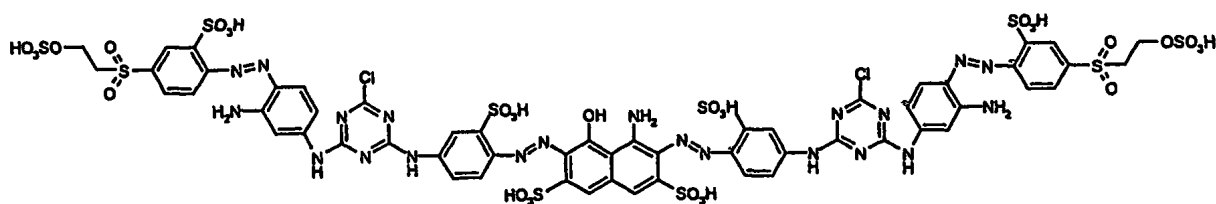
1) 1 mol de triclorotriazina se suspendió en agua a una temperatura de 0-5°C y a esta suspensión se adicionó 1 mol de ácido paramina a einem valor de pH de 1-4 y siguió revolviéndose por 30 min.

2) 1 mol de ácido antranílico se suspendió en agua helada y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). Después, el valor de pH se ajustó entre 5 y 8 mediante adición de carbonato de sodio entre 5 y 8 y siguió revolviéndose por 1 hora. El producto de reacción se diazotizó mediante adición de exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico a pH<1 y una temperatura de 0-5°C.

3) 1 mol de ácido K se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo por debajo de 2.

4) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y mediante adición de exceso de nitro de sodio y ácido clorhídrico a pH<1 y una temperatura de 0-5°C. A continuación, el MSP diazotizado se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción el colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga al ejemplo 7 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-R-NH-Tr-NH-Dk o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general V donde p = 0, r = 1), donde Dk representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83, Napht<sup>1</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14, R representa DK21, donde Q = H, o representa un residuo bivalente derivado de Kk5 y Kk14 a Kk16, Tr es un residuo 2-cloro-1,3,5-triazin-4,6-diilo y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>1</sup>.

**Ejemplo 8:**

1) 1 mol de MSP se suspensión en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y reaccionó con una solución acuosa de 1 mol de metamina. El valor de pH se mantuvo por debajo de 3.

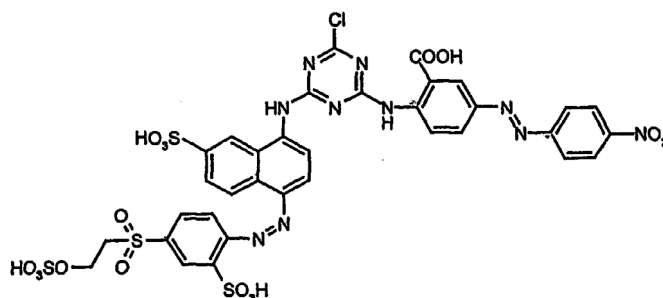
2) 1 mol de triclorotriazina se suspensión en agua una temperatura de 0-5°C y a esta suspensión se adicionó la mezcla de reacción obtenida en el paso 1) a un valor de pH de 1 a 4 y se adicionó por 30 min.

3) 1 mol de ácido paramina se suspendió en agua helada y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). Después, el valor de pH se ajustó entre 5 y 8 mediante adición de carbonato de sodio y siguió revolviéndose por 1 hora. El producto de reacción se diazotizó mediante adición de nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y una temperatura de 0-5°C.

4) 0,5 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). El valor de pH se mantuvo por debajo de 2 durante una hora, después se ajustó entre 3 y 8 mediante adición de carbonato de sodio. Después de finalizada la reacción, la mezcla de reacción se ultrafiltró y se secó.

5 De una manera análoga al ejemplo 8 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-R-NH-Tr-NH-P-N=NNapht-N=N-P-NH-Tr-NH-R-N=N-A o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general X donde  $Dk^1 = Dk^2 = A$ ,  $k=n=1$ ), donde Napht representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14, P representa DK21, donde Q = H, o representa un residuo bivalente derivado de Kk5 y Kk16, R representa un residuo bivalente derivado de DK22 a DK25 o representa un residuo bivalente II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16, Tr es un residuo 2-cloro-1,3,5-triazin-4,6-diilo y A significa uno de los residuos A1 a A12.

10 **Ejemplo 9a:**



1) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a  $pH < 1$  y una temperatura de  $0-5^{\circ}C$  y a continuación se adicionó a una suspensión de 1 mol de ácido antranílico y agua helada. La mezcla de reacción se revolvió a  $pH < 2$  y  $T < 10^{\circ}C$  por 1 hora.

15 2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $pH < 1$  y una temperatura de  $0-5^{\circ}C$  y se hizo reaccionar con una solución de 1 mol de ácido cleve-7 en hidróxido de sodio al 25%. El valor de pH se mantuvo por debajo de 3.

3) 1 mol de triclorotriazina se suspendió a una temperatura de  $0-5^{\circ}C$  en agua y a esta suspensión se adicionó la mezcla de reacción obtenida en el paso 1) a un valor de pH de 1 a 4 y siguió revolviéndose por 30 min.

20 4) El producto obtenido en el paso 2) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). Después se ajustó el valor de pH entre 5-8 mediante adición de carbonato de sodio y siguió revolviéndose por 1 hora. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

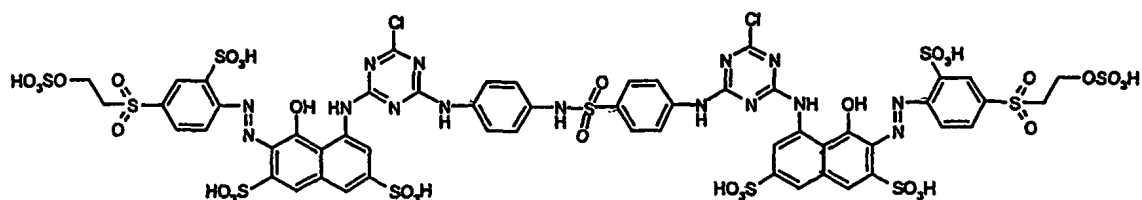
25 De manera análoga al ejemplo 9a pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $Dk^1-N=N-P-NH-Tr-NH-RN=N-Dk^2$  o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general VI), donde  $Dk^1$  y  $Dk^2$  respectivamente representan un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A, P y R representan un derivado bivalente derivado de DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 a DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39 o DK60 a DK83 o representan uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16, Tr es un residuo 2-cloro-1,3,5-triazin-4,6-diilo y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 y II-13. Ejemplos de colorantes de este tipo se indican en la tabla 3.

Tabla 3:

Ejemplo No.	$Dk^1$	P	R	$Dk^2$	Metal
9a	A1	DK46	DK4	DK17	-
9b	A1	DK42	DK4	DK19	-
9c	DK5	DK42	DK4	A1	Cr
9d	DK4	DK43	DK4	A1	Co

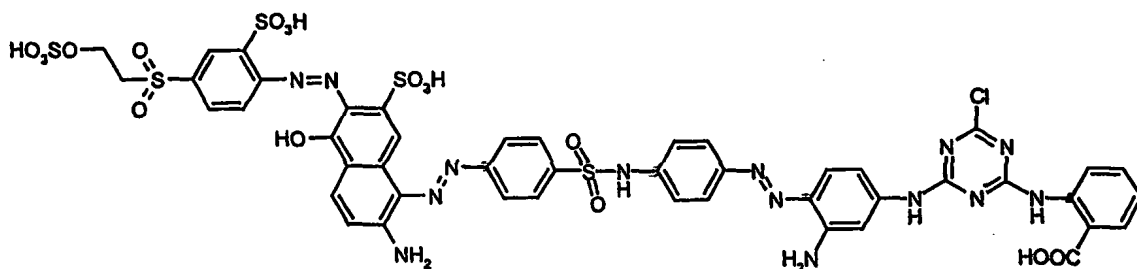
(continuación)

Ejemplo No.	Dk1	P	R	Dk2	Metal
9e	DK40	DK59	DK22	A1	Cr
9f	DK5	DK44	DK22	A1	Cr
9g	A7	DK46	DK4	DK17	-
9h	DK5	DK42	DK4	A4	Cr

**Ejemplo 10:**

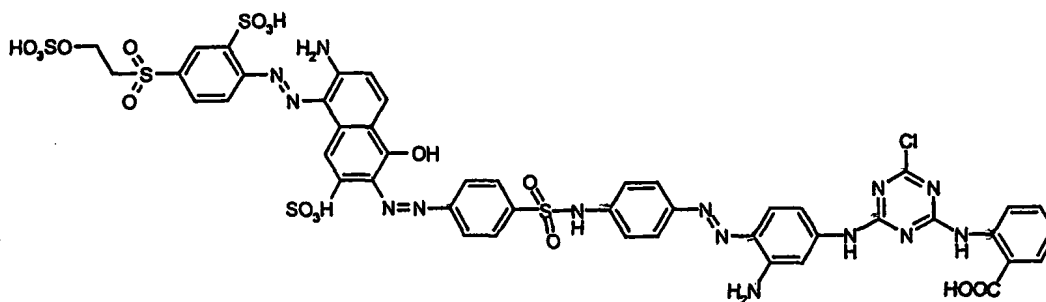
- 1) 1 mol de triclorotriazina se suspendió en agua a una temperatura de 0-5°C y a esta suspensión se adicionó 1 mol de ácido H que previamente se había disuelto en hidróxido de sodio al 25% a un valor de pH de 1 a 4 y siguió revolviéndose por 30 min.
- 2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 3) 0,5 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se suspendió en agua y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga al Ejemplo 10 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht-NH-Tr-NH-Tk-NH-Tr-NH-Napht-N=N-A o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general IX donde  $DK^1 = DK^2 = A$ ), donde Napht representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 o II-13, Tr es un residuo 2-cloro-1,3,5-triazin-4,6-diilo, Tk representa un residuo bivalente derivado de un tetrazocomponente Tk1 a Tk20 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht.

**20 Ejemplo 11a:**

- 1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido I se disolvió en hidróxido de sodio al 25 % y se adicionó a la solución de la 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. El valor de pH se mantuvo por debajo de 3 al mismo tiempo mediante adición de ácido clorhídrico.
- 5 2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. A continuación, la mezcla de reacción se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 10 3) 1 mol de metamina se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 4) 1 mol de triclorotriazina se suspendió en agua a una temperatura de 0-5°C. A esta suspensión se agregó dosificando 1 mol de ácido antranílico y a un valor de pH de 1-4 siguió revolviéndose por 30 min.
- 15 5) El producto obtenido en el paso 4) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). Después se ajustó el valor de pH entre 5 y 8 mediante adición de carbonato de sodio y siguió revolviéndose por 1 hora. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

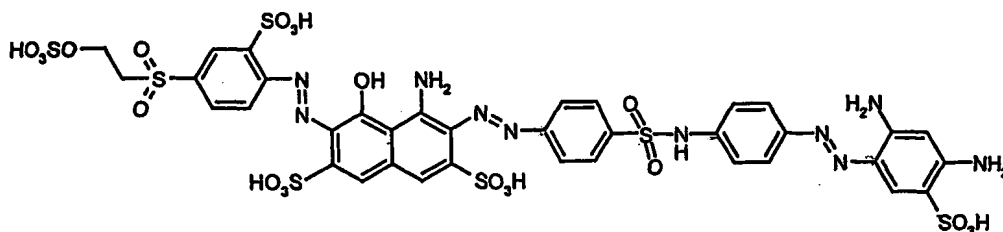
#### Ejemplo 11b:



- 1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido I se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a la mezcla de reacción del MSP diazotizado. El valor de pH se mantuvo por debajo de 2.
- 20 2) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3-8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 25 3) 1 mol de metamina se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3-8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3-8.
- 4) 1 mol de triclorotriazina se suspendió en agua a una temperatura de 0-5°C. A esta suspensión se adicionó dosificando 1 mol de ácido antranílico y a un valor de pH de 1-4 siguió revolviéndose por 30 min.
- 30 5) El producto obtenido en el paso 4) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). Después se ajustó el valor de pH entre 5 y 8 mediante adición de carbonato de sodio y siguió revolviéndose por 1 hora. Después de terminada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga a los ejemplos 11a y 11b pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht-N=N-Tk-N=N-P-NH-Tr-NH-Dk o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general VII donde DK<sup>1</sup> = A), donde Dk representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83, Napht representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 o II-13, Tr es un residuo 2-cloro-1,3,5-triazin-4,6-diilo, Tk representa un residuo bivalente derivado de un tetrazocomponente Tk1 a Tk20 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo in Napht, cuando la reacción se lleva a cabo tal como se indica en el ejemplo 11a, y en posición orto hacia el grupo amino en Napht, cuando la reacción se lleva a cabo tal como se indica en el ejemplo 11b.

Ejemplo 12a:



Método A

- 5 1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. Se disolvió 1 mol de ácido H en hidróxido de sodio al 25% y se agregó a gotas a la solución de la 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. El valor de pH se mantuvo al mismo tiempo por debajo de 3 mediante adición de ácido clorhídrico.
- 10 2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. A continuación, la mezcla de reacción se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de solución acuosa de soda al 15 % en peso.
- 3) 1 mol de ácido metamina se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de solución de soda al 15% en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

15 Método B:

- 1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la mezcla de reacción del 4,4-diaminodifenilsulfamida. El valor de pH se mantuvo por debajo de 3.
- 20 2) 1 mol de ácido metamina se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y una temperatura de 0-5°C. A continuación la mezcla de reacción se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

- 25 De manera análoga al ejemplo 12a pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Tk-N=NKk. (= colorantes de la fórmula general II donde r = k = 1, n=0), donde Kk representa un residuo derivado de los componentes de acoplamiento Kk1 a Kk67, DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 a DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39 o DK42 a DK83, Napht<sup>1</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14, Tk representa un residuo bivalente derivado de uno de los tetrazocomponentes Tk1 a Tk20 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N-se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>1</sup>. Ejemplos de éstos se recopilan en la Tabla 4 .
- 30

Tabla 4

Ejemplo No.	A	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk
12a	A1	DK44	Tk18	Kk15

# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
12b	A1	DK44	Tk18	Kk5
12c	A1	DK44	Tk18	Kk2
12d	A1	DK44	Tk18	Kk3
12e	A1	DK44	Tk18	Kk6
12f	A1	DK44	Tk18	Kk1
12g	A1	DK44	Tk18	Kk4
12h	A1	DK44	Tk18	Kk7
12i	A1	DK44	Tk18	Kk9
12j	A1	DK44	Tk18	Kk10
12k	A1	DK44	Tk18	Kk14
12l	A1	DK44	Tk18	Kk16
12m	A1	DK44	Tk18	Kk26
12n	A1	DK44	Tk18	Kk27
12o	A1	DK44	Tk18	Kk40
12p	A1	DK44	Tk18	Kk46
12q	A1	DK44	Tk18	Kk48
12r	A1	DK44	Tk18	Dk4
12s	A1	DK44	Tk18	Dk11
12t	A1	DK44	Tk18	Dk18
12u	A1	DK44	Tk18	Dk29
12v	A1	DK44	Tk18	Dk30
12z	A1	DK44	K18	Dk39
12aa	A1	DK44	Tk16	Kk5
12ab	A1	DK44	Tk16	Kk3
12ac	A1	DK44	Tk16	Kk4
12ad	A1	DK44	K16	Dk4

# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
12ae	A1	DK44	Tk19	Kk5
12af	A1	DK45	Tk18	Kk5
12ag	A2	DK44	Tk18	Kk5
12ah	A7	DK44	Tk18	Kk15
12ai	A4	DK44	Tk18	Kk15
12aj	A5	DK45	Tk18	Kk10
12ak	A9	DK45	Tk18	Kk14
12al	A10	DK45	Tk18	Kk16
12am	A11	DK45	Tk18	Kk26
12an	A1	DK44	Tk18	Kk11
12ao	A1	DK44	Tk18	Kk51
12ap	A1	DK44	Tk18	Kk52
12aq	A1	DK44	Tk18	Kk53
12ar	A1	DK44	Tk18	Kk54
12as	A1	DK44	Tk18	Kk55
12at	A1	DK44	Tk18	Kk56
12au	A1	DK44	Tk18	Kk57
12av	A1	DK44	Tk18	Kk58
12aw	A1	DK44	Tk18	Kk59
12ax	A1	D44	Tk18	Kk60
12ay	A1	DK44	Tk18	Kk61
12az	A1	DK44	Tk18	Kk62
12ba	A1	DK44	Tk18	Kk63
12bb	A1	DK44	Tk18	Kk64
12bc	A1	DK44	Tk18	DK66

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
12bd	A1	DK45	Tk18	Kk1
12be	A1	DK45	Tk18	Kk2
12bf	A1	DK45	Tk18	Kk3
12bg	A1	DK45	Tk18	Kk4
12bh	A1	DK45	Tk18	Kk6
12bi	A1	DK45	Tk18	Kk7
12bj	A1	DK45	Tk18	Kk10
12bk	A1	DK45	Tk18	Kk11
12bl	A1	DK45	Tk18	Kk14
12bm	A1	DK45	Tk18	Kk15
12bn	A1	DK45	Tk18	Kk16
12bo	A1	DK45	Tk18	Kk51
12bp	A1	DK45	Tk18	Kk53
12bq	A1	DK45	Tk18	Kk54
12br	A1	DK45	Tk18	Kk55
12bs	A1	DK45	Tk18	Kk56
12bt	A1	DK45	Tk18	Kk61
12bu	A1	DK45	Tk18	Kk62
12bv	A1	DK45	Tk18	Kk63
12bw	A1	DK45	Tk18	Kk64
12bx	A1	DK45	Tk18	DK66
12by	A1	DK44	Tk16	Kk10
12bz	A1	DK44	Tk16	Kk11
12ca	A1	DK44	Tk16	Kk14
12cb	A1	DK44	Tk16	Kk15



# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
12cc	A1	DK44	Tk16	Kk16
12cd	A1	DK44	Tk16	Kk51
12ce	A1	DK44	Tk16	Kk53
12cf	A1	DK44	Tk16	Kk54
12cg	A1	DK44	Tk16	Kk55
12ch	A1	DK44	Tk16	Kk56
12ci	A1	DK44	Tk16	Kk61
12cj	A1	DK44	Tk16	Kk62
12ck	A1	DK44	Tk16	Kk63
12cl	A1	DK44	Tk16	Kk64
12cm	A1	DK44	Tk16	DK66
12cn	A1	DK44	Tk19	Kk2
12co	A1	DK44	Tk19	Kk3
12cp	A1	DK44	Tk19	Kk10
12cq	A1	DK44	Tk19	Kk11
12cr	A1	DK44	Tk19	Kk14
12cs	A1	DK44	Tk19	Kk15
12ct	A1	DK44	Tk19	Kk18
12cu	A1	DK44	Tk19	Kk51
12cv	A1	DK44	Tk19	Kk53
12cw	A1	DK44	Tk19	Kk54
12cx	A1	DK44	Tk19	Kk55
12cy	A1	DK44	Tk19	Kk56
12cz	A1	DK44	Tk19	Bk61
12da	A1	DK44	Tk19	Kk62

# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
12db	A1	DK44	Tk19	Kk63
12dc	A1	DK44	Tk19	Kk64
12dd	A1	DK44	Tk19	DK66
12de	A1	DK44	Tk20	Kk2
12df	A1	DK44	Tk20	Kk3
12dg	A1	DK44	Tk20	Kk5
12dh	A1	DK44	Tk20	Kk10
12di	A1	DK44	Tk20	Kk11
12dj	A1	DK44	Tk20	Kk14
12dk	A1	DK44	Tk20	Kk15
12dl	A1	DK44	Tk20	Kk16
12dm	A1	DK44	Tk20	Kk51
12dn	A1	DK44	Tk20	Kk53
12do	A1	DK44	Tk20	Kk54
12dp	A1	DK44	Tk20	Kk55
12dq	A1	DK44	Tk20	Kk56
12dr	A1	DK44	Tk20	Kk61
12ds	A1	DK44	Tk20	Kk62
12dt	A1	DK44	Tk20	Kk63
12du	A1	DK44	Tk20	Kk64
12dv	A1	DK44	Tk20	DK66
12dw	A1	DK45	Tk16	Kk2
12dx	A1	DK45	Tk16	Kk3
12dy	A1	DK45	Tk16	Kk5
12dz	A1	DK45	Tk16	Kk10

# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
12ea	A1	DK45	Tk16	Kk11
12eb	A1	DK45	Tk16	Kk14
12ec	A1	DK45	Tk16	Kk15
12ed	A1	DK45	Tk16	Kk16
12ee	A1	DK45	Tk16	Kk51
12ef	A1	DK45	Tk16	Kk53
12eg	A1	DK45	Tk16	Kk54
12eh	A1	DK45	Tk16	Kk55
12ei	A1	DK45	Tk16	Kk56
12ej	A1	DK45	Tk16	Kk61
12ek	A1	DK45	Tk16	Kk62
12el	A1	DK45	Tk16	Kk63
12em	A1	DK45	Tk16	Kk64
12en	A1	DK45	Tk16	DK66
12eo	A1	DK45	Tk19	Kk2
12ep	A1	DK45	Tk19	Kk3
12eq	A1	DK45	Tk19	Kk5
12er	A1	DK45	Tk19	Kk10
12es	A1	DK45	Tk19	Kk11
12et	A1	DK45	Tk19	Kk14
12eu	A1	DK45	Tk19	Kk15
12ev	A1	DK45	Tk19	Kk16
12ew	A1	DK45	Tk19	Kk51
12ex	A1	DK45	Tk19	Kk53
12ey	A1	DK45	Tk19	Kk54

# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
12ez	A1	DK45	Tk19	Kk55
12fa	A1	DK45	Tk19	Kk56
12fb	A1	DK45	Tk19	Kk61
12fc	A1	DK45	Tk19	Kk62
12fd	A1	DK45	Tk19	Kk63
12fe	A1	DK45	Tk19	Kk64
12ff	A1	DK45	Tk19	DK66
12fg	A1	DK45	Tk20	Kk2
12fh	A1	DK45	Tk20	Kk3
12fi	A1	DK45	Tk20	Kk5
12fj	A1	DK45	Tk20	Kk10
12fk	A1	DK45	Tk20	Kk11
12fl	A1	DK45	Tk20	Kk14
12fm	A1	DK45	Tk20	Kk15
12fn	A1	DK45	Tk20	Kk16
12fo	A1	DK45	Tk20	Kk51
12fp	A1	DK45	Tk20	Kk53
12fq	A1	DK45	Tk20	Kk54
12fr	A1	DK45	Tk20	Kk55
12fs	A1	DK45	Tk20	Kk56
12ft	A1	DK45	Tk20	Kk61
12fu	A1	DK45	Tk20	Kk62
12fv	A1	DK45	Tk20	Kk63
12fw	A1	DK45	Tk20	Kk64
12fx	A1	DK45	Tk20	DK66

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
12fy	A1	DK44	Tk16	Kk65
12fz	A1	DK44	Tk16	Kk66
12ga	A1	DK44	Tk16	Kk67
12gb	A1	DK45	Tk16	Kk65
12gc	A1	DK45	Tk16	Kk66
12gd	A1	DK45	Tk16	Kk67
12ge	A1	DK44	Tk18	Kk65
12gf	A1	DK44	Tk18	Kk66
12gg	A1	DK44	K18	Kk67
12gh	A1	DK45	Tk18	Kk65
12g	A1	DK45	Tk18	Kk66
12gj	A1	DK45	Tk18	Kk67
12gk	A1	DK44	Tk19	Kk65
12gl	A1	DK44	Tk19	Kk66
12gm	A1	DK44	Tk19	Kk67
12gn	A1	DK45	Tk19	Kk65
12go	A1	DK45	Tk19	Kk66
12gp	A1	DK45	Tk19	Kk67
12gq	A1	DK44	Tk20	Kk65
12gr	A1	DK44	Tk20	Kk66
12gs	A1	DK44	Tk20	Kk67
12gt	A1	DK45	Tk20	Kk65
12gu	A1	DK45	Tk20	Kk66
12gv	A1	DK45	Tk20	Kk67

**Ejemplo 12gw:**

**Método A**

5 1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C tetrazotiert. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y agregó a gotas a la solución de la 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. Al mismo tiempo, el valor de pH se mantuvo por debajo de 3 mediante adición de ácido clorhídrico.

2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. A continuación la mezcla de reacción se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de solución de soda al 15% en peso.

10 3) 0,45 mol de ácido metamina y 0,55 mol de 2,4-diamino-1-metoxibenceno se adicionó simultáneamente a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de solución de soda al 15% en peso. Después de finalizada la reacción se ultrafiltró la mezcla de reacción y se secó por aspersión.

**Método B:**

15 1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la mezcla de reacción de la 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. El valor de pH se mantuvo por debajo de 3.

2) 0,45 mol de ácido metamina y 0,55 mol de 2,4-diamino-1-metoxibenceno se adicionaron simultáneamente a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

20 3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. A continuación se adicionó la mezcla de reacción a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

25 De manera análoga al ejemplo 12gw se preparan las mezclas de colorante indicadas en la Tabla 4a de la fórmula general A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Tk-N=N-Kk (fórmula IIb donde n = 0), en cuyo caso el acoplamiento del residuo A-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>1</sup>.

Tabla 4a:

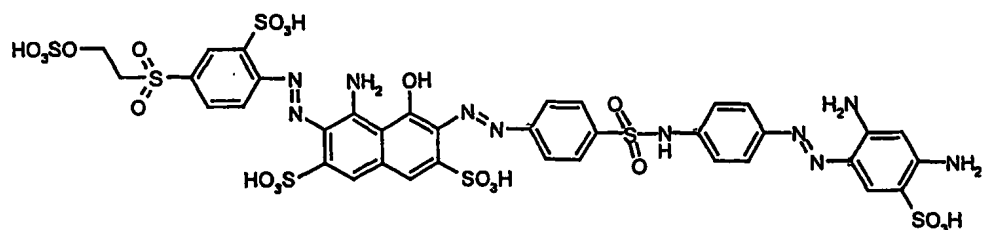
Ejemplo No.	A	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk *)
12gw	A1	DK44	Tk18	Kk15:Kk55 (45:55)
12gz	A1	DK44	Tk18	Kk15:Kk56 (30:70)
12ha	A1	DK44	Tk18	Kk15:Kk66 (80:20)
12hb	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk10 (10:90)
12hc	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk14 (15:85)
12hd	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk15 (60:40)
12he	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk55 (75:25)
12hf	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk56 (40:60)
12hh	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk67 (20:80)

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk *)
12hi	A1	DK44	Tk18	Kk5:DK66 (50:50)
12hj	A1	DK45	Tk18	Kk15:Kk55 (45:55)
12hk	A1	DK45	Tk18	Kk15:Kk56 (30:70)
12hl	A1	DK45	Tk18	Kk15:Kk66 (80:20)
12hm	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk10 (10:90)
12hn	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk14 (15:85)
12ho	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk15 (60:40)
12hp	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk55 (75:25)
12hq	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk56.(40:60)
12hr	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk67 (20:80)
12hs	A1	DK45	Tk18	Kk5:DK66 (50:50)
12ht	A1	DK44	Tk16	Kk5:Kk15 (45:55)
12hu	A1	DK44	Tk16	Kk15:Kk55 (45:55)
12hv	A1	DK44	Tk19	Kk15:Kk55 (45:55)
12hw	A1	DK44	Tk20	Kk15:Kk55 (45:55)

\* El valor indicado en paréntesis señala la proporción molar de los componentes de acoplamiento respectivos.

## Ejemplo 13a:



5 1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a la mezcla de reacción del MSP diazotizado. El valor de pH se mantuvo por debajo de 2.

2) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

3) 1 mol de ácido metamina se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

5 De manera análoga al ejemplo 13a pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Tk-N=NKk (= colorantes de la fórmula general II donde r = k = 1, n=0), donde Kk representa un residuo derivado de los componentes de acoplamiento Kk1 a KK64, DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 a DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39 o DK42 a DK83, Napht representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14, Tk un residuo bivalente derivado de uno de los tetrazocomponentes Tk1 a Tk20 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo amino en Napht<sup>1</sup>. Ejemplos de éstos se indican en la siguiente tabla 5.

10

Tabla 5:

Ejemplo No.	A	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk
13a	A1	DK44	Tk18	Kk15
13b	A1	DK44	Tk18	Kk5
13c	A1	DK44	Tk18	Kk2
13d	A1	DK44	Tk18	Kk3
13e	A1	DK44	Tk18	Kk6
13f	A1	DK44	Tk18	Kk1
13g	A1	DK44	Tk18	Kk4
13h	A1	DK44	Tk18	Kk7
13i	A1	DK44	Tk18	Kk9
13j	A1	DK44	Tk18	Kk10
13k	A1	DK44	Tk18	Kk14
13l	A1	DK44	Tk18	Kk16
13m	A1	DK44	Tk18	Kk26
13n	A1	DK44	Tk18	Kk27
13o	A1	DK44	Tk18	Kk40
13p	A1	DK44	Tk18	Kk46
13q	A1	DK44	Tk18	Kk48
13r	A1	DK44	Tk18	Dk4
13s	A1	DK44	Tk18	Dk11
13t	A1	DK44	Tk18	Dk18



# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
13u	A1	DK44	Tk18	Dk29
13v	A1	DK44	Tk18	Dk30
13z	A1	DK44	Tk18	Dk39
13aa	A1	DK44	Tk16	Kk5
13ab	A1	DK44	Tk16	Kk3
13ac	A1	DK44	Tk16	Kk4
13ad	A1	DK44	Tk16	Dk4
13ae	A1	DK44	Tk19	Kk5
13af	A1	DK45	Tk18	Kk5
13ag	A2	DK44	Tk18	Kk5
13ah	A7	DK44	Tk18	Kk15
13ai	A4	DK44	Tk18	Kk15
13aj	A1	DK44	Tk16	Kk15
13ak	A1	DK44	Tk16	Kk34
13al	A7	DK44	Tk18	Kk3
13am	A7	DK44	Tk18	Kk5
13an	A6	DK45	Tk18	Kk10
13ao	A8	DK45	Tk18	Kk14
13ap	A11	DK45	Tk18	Kk16
13aq	A12	DK45	Tk18	Kk26
13ar	A1	DK44	Tk18	Kk11
13as	A1	DK44	Tk18	Kk51
13at	A1	DK44	Tk18	Kk52
13au	A1	DK44	Tk18	Kk53
13av	A1	DK44	Tk18	Kk54

# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
13aw	A1	DK44	Tk18	Kk55
13ax	A1	DK44	Tk18	Kk56
13ay	A1	DK44	Tk18	Kk57
13az	A1	DK44	Tk18	Kk58
13ba	A1	DK44	Tk18	Kk59
13bb	A1	DK44	Tk18	Kk60
13bc	A1	DK44	Tk18	Kk61
13bd	A1	DK44	Tk18	Kk62
13be	A1	DK44	Tk18	Kk63
13bf	A1	DK44	Tk18	Kk64
13bg	A1	DK44	Tk18	DK66
13bh	A1	DK45	Tk18	Kk1
13bi	A1	DK45	Tk18	Kk2
13bj	A1	DK45	Tk18	Kk3
13bk	A1	DK45	Tk18	Kk4
13bl	A1	DK45	Tk18	Kk6
13bm	A1	DK45	Tk18	Kk7
13bn	A1	DK45	Tk18	Kk10
13bo	A1	DK45	Tk18	Kk11
13bp	A1	DK45	Tk18	Kk14
13bq	A1	DK45	Tk18	Kk15
13br	A1	DK45	Tk18	Kk16
13bs	A1	DK45	Tk18	Kk51
13bt	A1	DK45	Tk18	Kk53
13bu	A1	DK45	Tk18	Kk54

ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
13bv	A1	DK45	Tk18	Kk55
13bw	A1	DK45	Tk18	Kk56
13bx	A1	DK45	Tk18	Kk61
13by	A1	DK45	Tk18	Kk62
13bz	A1	DK45	Tk18	Kk63
13ca	A1	DK45	Tk18	Kk64
13cb	A1	DK45	Tk18	DK66
13cc	A1	DK44	Tk16	Kk10
13cd	A1	DK44	Tk16	Kk11
13ce	A1	DK44	Tk16	Kk14
13cf	A1	DK44	Tk16	Kk16
13cg	A1	DK44	Tk16	Kk51
13ch	A1	DK44	Tk16	Kk53
13ci	A1	DK44	Tk16	Kk54
13cj	A1	DK44	Tk16	Kk55
13ck	A1	DK44	Tk16	Kk56
13cl	A1	DK44	Tk16	Kk61
13cm	A1	DK44	Tk16	Kk62
13cn	A1	DK44	Tk16	Kk63
13co	A1	DK44	Tk16	Kk64
13cp	A1	DK44	Tk16	DK66
13cq	A1	DK44	Tk19	Kk2
13cr	A1	DK44	Tk19	Kk3
13cs	A1	DK44	Tk19	Kk10
13ct	A1	DK44	Tk19	Kk11

# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
13cu	A1	DK44	Tk19	Kk14
13cv	A1	DK44	Tk19	Kk15
13cw	A1	DK44	Tk19	Kk16
13cx	A1	DK44	Tk19	Kk51
13cy	A1	DK44	Tk19	Kk53
13cz	A1	DK44	Tk19	Kk54
13da	A1	DK44	Tk19	Kk55
13db	A1	DK44	Tk19	Kk56
13dc	A1	DK44	Tk19	Kk61
13dd	A1	DK44	Tk19	Kk62
13de	A1	DK44	Tk19	Kk63
13df	A1	DK44	Tk19	Kk64
13dg	A1	DK44	Tk19	DK66
13dh	A1	DK44	Tk20	Kk2
13di	A1	DK44	Tk20	Kk3
13dj	A1	DK44	Tk20	Kk5
13dk	A1	DK44	Tk20	Kk10
13dl	A1	DK44	Tk20	Kk11
13dm	A1	DK44	Tk20	Kk14
13dn	A1	DK44	Tk20	Kk15
13do	A1	DK44	Tk20	Kk16
13dp	A1	DK44	Tk20	Kk51
13dq	A1	DK44	Tk20	Kk53
13dr	A1	DK44	Tk20	Kk54
13ds	A1	DK44	Tk20	Kk55

# ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
13dt	A1	DK44	Tk20	Kk56
13du	A1	DK44	Tk20	Kk61
13dv	A1	DK44	Tk20	Kk62
13dw	A1	DK44	Tk20	Kk63
13dx	A1	DK44	Tk20	Kk64
13dy	A1	DK44	Tk20	DK66
13dz	A1	DK45	Tk16	Kk2
13ea	A1	DK45	Tk16	Kk3
13eb	A1	DK45	Tk16	Kk5
13ec	A1	DK45	Tk16	Kk10
13ed	A1	DK45	Tk16	Kk11
13ee	A1	DK45	Tk16	Kk14
13ef	A1	DK45	Tk16	Kk15
13eg	A1	DK45	Tk16	Kk16
13eh	A1	DK45	Tk16	Kk51
13ei	A1	DK45	Tk16	Kk53
13ej	A1	DK45	Tk16	Kk54
13ek	A1	DK45	Tk16	Kk55
13el	A1	DK45	Tk16	Kk56
13em	A1	DK45	Tk16	Kk61
13en	A1	DK45	Tk16	Kk62
13eo	A1	DK45	Tk16	Kk63
13ep	A1	DK45	Tk16	Kk64
13eq	A1	DK45	Tk16	DK66
13er	A1	DK45	Tk19	Kk2

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
13es	A1	DK45	Tk19	Kk3
13et	A1	DK45	Tk19	Kk5
13eu	A1	DK45	Tk19	Kk10
13ev	A1	DK45	Tk19	Kk11
13ew	A1	DK45	Tk19	Kk14
13ex	A1	DK45	Tk19	Kk15
13ey	A1	DK45	Tk19	Kk16
13ez	A1	DK45	Tk19	Kk51
13fa	A1	DK45	Tk19	Kk53
13fb	A1	DK45	Tk19	Kk54
13fc	A1	DK45	Tk19	Kk55
13fd	A1	DK45	Tk19	Kk56
13fe	A1	DK45	Tk19	Kk61
13ff	A1	DK45	Tk19	Kk62
13fg	A1	DK45	Tk19	Kk63
13fh	A1	DK45	Tk19	Kk64
13fi	A1	DK45	Tk19	DK66
13fj	A1	DK45	Tk20	Kk2
13fk	A1	DK45	Tk20	Kk3
13fl	A1	DK45	Tk20	Kk5
13fm	A1	DK45	Tk20	Kk10
13fn	A1	DK45	Tk20	Kk11
13fo	A1	DK45	Tk20	Kk14
13fp	A1	DK45	Tk20	Kk15
13fq	A1	DK45	Tk20	Kk16

ES 2 362 751 T3

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht1	Tk	Kk
13fr	A1	DK45	Tk20	Kk51
13fs	A1	DK45	Tk20	Kk53
13ft	A1	DK45	Tk20	Kk54
13fu	A1	DK45	Tk20	Kk55
13fv	A1	DK45	Tk20	Kk56
13fw	A1	DK45	Tk20	Kk61
13fx	A1	DK45	Tk20	Kk62
13fy	A1	DK45	Tk20	Nk63
13fz	A1	DK45	Tk20	Kk64
13ga	A1	DK45	Tk20	DK66
13gb	A1	DK44	Tk16	Kk65
13gc	A1	DK44	Tk16	Kk66
13gd	A1	DK44	Tk16	Kk67
13ge	A1	DK45	Tk16	Kk65
13gf	A1	DK45	Tk16	Kk66
13gg	A1	DK45	Tk16	Kk67
13gh	A1	DK44	Tk18	Kk65
13gi	A1	DK44	Tk18	Kk66
13gj	A1	DK44	Tk18	Kk67
13gk	A1	DK45	Tk18	Kk65
13gl	A1	DK45	Tk18	Kk66
13gm	A1	DK45	Tk18	Kk67
13gn	A1	DK44	Tk19	Kk65
13go	A1	DK44	Tk19	Kk66
13gp	A1	DK44	Tk19	Kk67

(continuación)

Ejemplo No.	A	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk
13gq	A1	DK45	Tk19	Kk65
13gr	A1	DK45	Tk19	Kk66
13gs	A1	DK45	Tk19	Kk67
13gt	A1	DK44	Tk20	Kk65
13gr	A1	DK44	Tk20	Kk66
13gs	A1	DK44	Tk20	Kk67
13gt	A1	DK45	Tk20	Kk65
13gu	A1	DK45	Tk20	Kk66
13gv	A1	DK45	Tk20	Kk67

**Ejemplo 13gw**

1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a la mezcla de reacción del MSP diazotizado. El valor de pH se mantuvo por debajo de 2.

5 2) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

10 3) 0,45 mol de ácido metamina y 0,55 mol de 2,4-diamino-1-metoxibenceno se adicionaron a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De manera análoga al ejemplo 13gw pueden prepararse las mezclas de colorantes, indicadas en la tabla 5a, de la fórmula general A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Tk-N=N-Kk (fórmula IIb donde n = 0), en cuyo caso el acoplamiento del residuo A-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo amino.

**Ejemplo 5a**

Ejemplo	A	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk *)
13gw	A1	DK44	Tk18	Kk15:Kk55 (45:55)
13gz	A1	DK44	Tk18	Kk15:Kk56 (30:70)
13ha	A1	DK44	Tk18	Kk15:Kk66 (80:20)
13hb	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk10 (10:90)

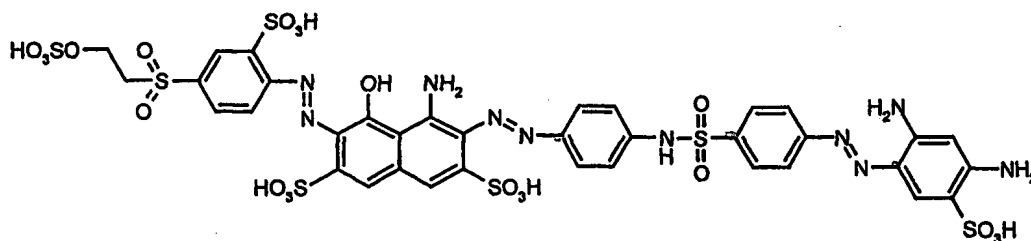


(continuación)

Ejemplo	A	Napht1	Tk	Kk *)
13hc	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk14 (15:85)
13hd	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk15 (60:40)
13he	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk55 (75:25)
13hf	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk56 (40:60)
13hh	A1	DK44	Tk18	Kk5:Kk67 (20:80)
13hi	A1	DK44	Tk18	Kk5:DK66 (50:50)
13hj	A1	DK45	Tk18	Kk15:Kk55 (45:55)
13hk	A1	DK45	Tk18	Kk15:Kk56 (30:70)
13hl	A1	DK45	Tk18	Kk15:Kk66 (80:20)
13hm	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk10 (10:90)
13hn	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk14 (15:85)
13ho	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk15 (60:40)
13hp	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk55 (75:25)
13hq	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk56 (40:60)
13hr	A1	DK45	Tk18	Kk5:Kk67 (20:80)
13hs	A1	DK45	Tk18	Kk5:DK66 (50:50)
13ht	A1	DK44	Tk16	Kk5:Kk15 (45:55)
13hu	A1	DK44	Tk16	Kk15:Kk55 (45:55)
13hv	A1	DK44	Tk19	Kk15:Kk55 (45:55)
13hw	A1	DK44	Tk20	Kk15:Kk55 (45:55)

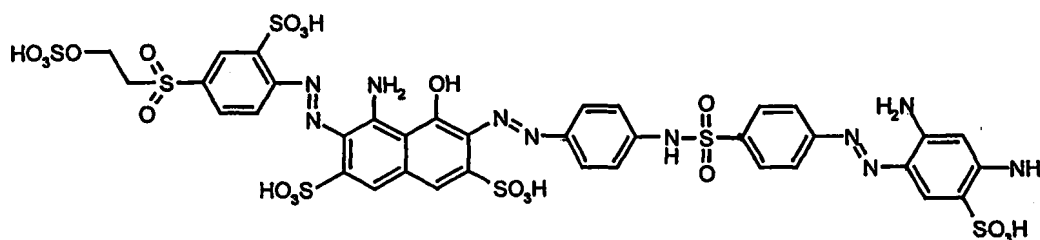
\* El valor indicado en paréntesis señala la proporción molar de los componentes de acoplamiento respectivos.

## Ejemplo 14:



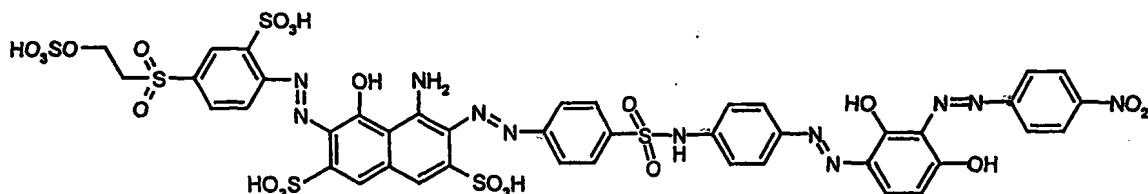
- 1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido metamina se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la mezcla de reacción de la 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. El valor de pH de la mezcla de reacción se mantuvo entre 2-3 mediante adición de solución de carbonato de sodio al 15 % en peso.
- 2) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH de la mezcla de reacción se mantuvo entre 2 – 4 mediante adición de solución de carbonato de sodio al 15 % en peso.
- 3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 – 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción el colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

## Ejemplo 15:



- 1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido metamina se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se agregó a gotas a la mezcla de reacción de la 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. El valor de pH de la mezcla de reacción se mantuvo entre 2-3 mediante adición de solución de carbonato de sodio al 15 % en peso.
- 2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a la mezcla de reacción del MSP diazotizado. El valor de pH se mantuvo por debajo de 2.
- 3) La mezcla de reacción obtenida en el paso 2) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 – 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

## Ejemplo 16a:



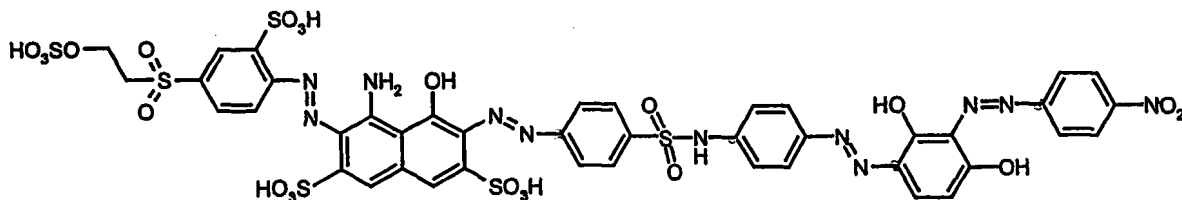
1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C tetrazotiert. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la mezcla de reacción de la 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. El valor de pH se mantuvo entre 2 y 3 de la mezcla de reacción mediante adición de solución de carbonato de sodio al 15 % en peso.

2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

3) 1 mol de resorcinol se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

4) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de terminada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró mediante succión.

## Ejemplo 17a:

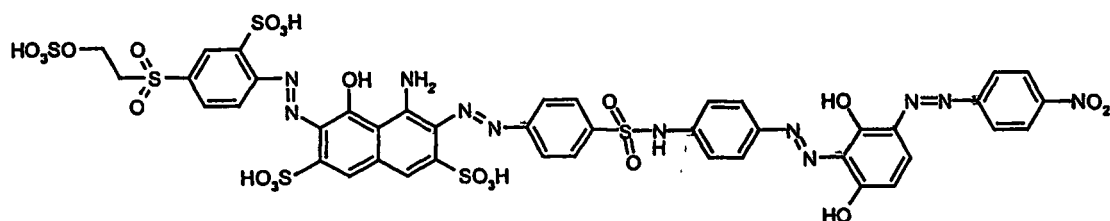


1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adiciona a la mezcla de reacción del MSP diazotizado. El valor de pH se mantuvo por debajo de 2.

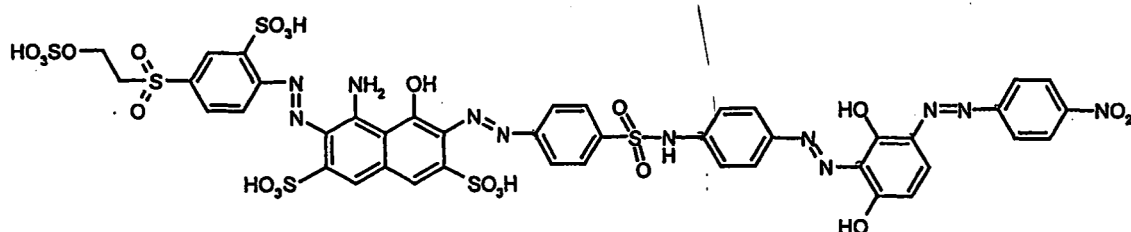
2) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

3) 1 mol de resorcinol se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

4) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de terminada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

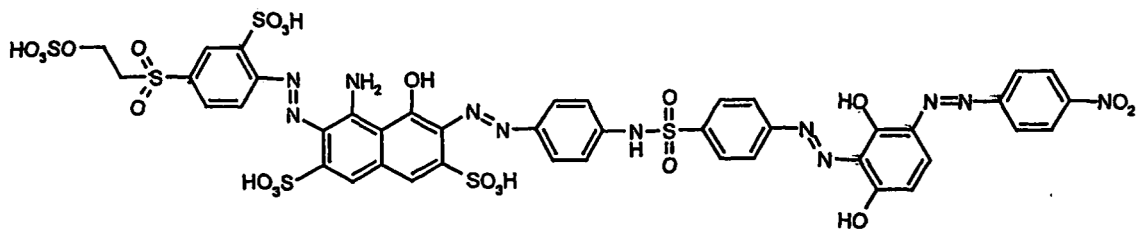
**Ejemplo 18:**

- 1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C tetrazotiert. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la mezcla de reacción de la 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. El valor de pH de la mezcla de reacción se mantuvo entre 2 y 3 mediante adición de solución de carbonato de sodio al 15 % en peso.
- 2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 – 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 3) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso y después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12 y a esta solución se adicionó a gotas la p-nitroanilina diazotizada durante 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por encima de 9 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 4) La mezcla de reacción obtenida en el paso 3) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2).
- El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

**Ejemplo 19:**

- 1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a MSP diazotizado. El valor de pH se mantuvo por debajo de 2.
- 2) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 3) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso y después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12 y a esta solución se adicionó a gotas la p-nitroanilina diazotizada en el transcurso de 30 min a una temperatura de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH por encima de 9.
- 4) La mezcla de reacción obtenida en el paso 3) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

Ejemplo 20:



- 5 1) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso y después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12 y a esta solución se adicionó a gotas la p-nitroanilina en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso se mantuvo el valor de pH por encima de 9 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 10 2) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C tetrazotiert y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 5 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a MSP diazotizado. El valor de pH se mantuvo por debajo de 2.
- 15 4) La mezcla de reacción obtenida en el paso 3) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga a los ejemplos 16a y 18 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $Dk^1-N=N-Napht^1-N=N-Tk-N=N-Kk-N=N-Dk^2$  o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general II donde  $r = k = n = 1$ ), donde  $Dk^1$  y  $Dk^2$  representan respectivamente uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A, Kk representa un residuo bivalente derivado de los componentes de acoplamiento Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 o Kk50, Napht<sup>1</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14, Tk representa un residuo bivalente derivado de uno de los tetrazocomponentes Tk1 a Tk20 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo  $Dk^1-N=N-$  se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>1</sup>. Ejemplos de éstos son los colorantes y complejos metálicos indicados en la siguiente tabla 6.

25

Tabla 6:

Ejemplo No.	Dk <sup>1</sup>	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk	Dk <sup>2</sup>	Metal
16a	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK17	-
16b	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK5	Fe
16c	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK5	Cr
16d	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK40	-
16e	DK17	DK44	Tk18	Kk3	A1	-
16f	DK17	DK44	Tk18	Kk3	A7	-
16g	DK17	DK44	Tk18	Kk5	A7	-
16h	DK5	DK44	Tk18	Kk3	A1	Fe

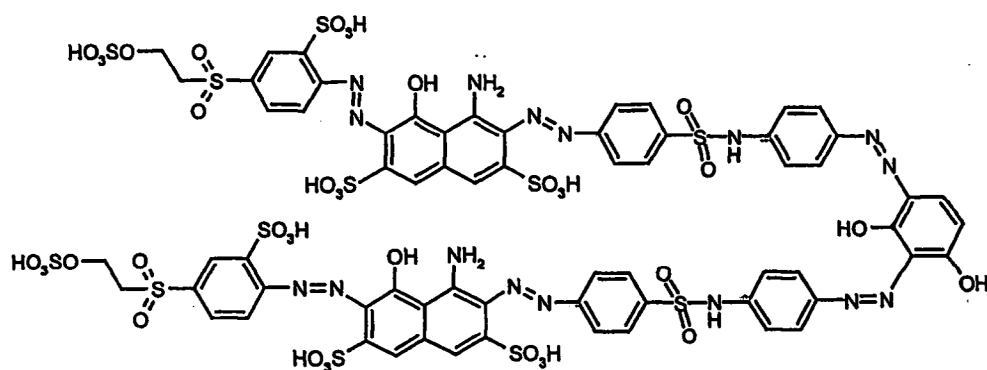
Ejemplo No.	Dk <sup>1</sup>	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk	Dk <sup>2</sup>	Metal
16i	DK5	DK44	Tk18	Kk3	A1	Cr
16j	DK5	DK44	Tk16	Kk5	A12	-
16k	DK17	DK45	Tk16	Kk3	A10	-

En una manera análoga a los ejemplos 17a, 19 y 20 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $Dk^1-N=N-Napht^1-N=N-Tk-N=N-Kk-N=N-Dk^2$  o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general II donde  $r = k = n = 1$ ), donde  $Dk^1$  y  $Dk^2$  representan respectivamente uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o un residuo derivada de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A, Kk representa un residuo bivalente derivado de los componentes de acoplamiento Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 o Kk50, Napht<sup>1</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14, Tk representa un residuo bivalente derivado de uno de los tetrazocomponentes Tk1 a Tk20 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo  $Dk^1-N=N-$  se efectúa en posición orto hacia el grupo amino en Napht<sup>1</sup>. Ejemplos de estos son los colorantes y complejos metálicos indicados en la siguiente tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo No.	Dk <sup>1</sup>	Napht <sup>1</sup>	Tk	Kk	Dk <sup>2</sup>	Metal
17a	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK17	-
17b	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK5	Fe
17c	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK5	Cr
17d	A1	DK44	Tk18	Kk3	DK40	-
17e	DK17	DK44	Tk18	Kk3	A1	-
17f	DK17	DK44	Tk18	Kk3	A7	-
17g	DK17	DK44	Tk18	Kk5	A1	-
17h	DK5	DK44	Tk18	Kk3	A1	-
17i	DK5	DK44	Tk18	Kk3	A5	-
17j	A1	DK44	Tk18	Kk3	A1	-
17k	DK5	DK44	Tk16	Kk5	A9	-
17l	DK17	DK45	Tk16	Kk3	A11	-

## Ejemplo 21:



1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la mezcla de reacción del 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. El valor de pH de la mezcla de reacción se mantuvo entre 2 y 3 mediante adición de solución de carbonato de sodio al 15 % en peso.

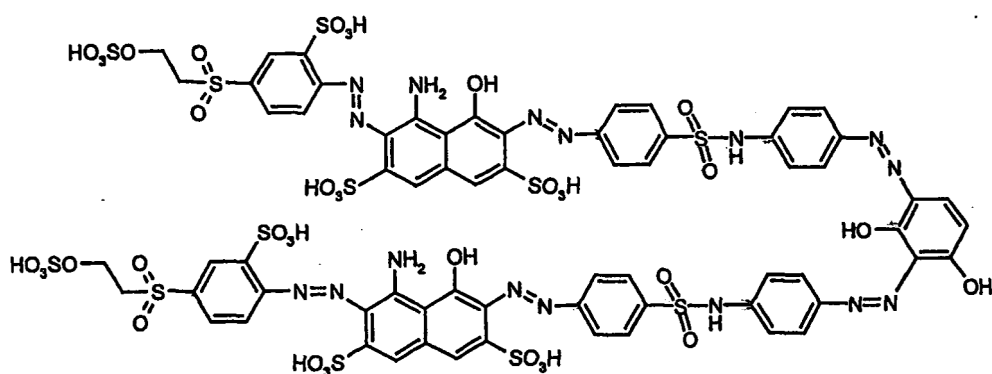
2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1).

El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

3) 0,5 mol de resorcinol se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga al ejemplo 21 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general [A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Tk-N=N]<sub>2</sub>-Kk (= colorantes de la fórmula general III donde Dk<sup>1</sup> = Dk<sup>2</sup> = A, Napht<sup>1</sup> = Napht<sup>2</sup> y Tk<sup>1</sup> = Tk<sup>2</sup>), donde Kk representa un residuo bivalente derivado de uno de los componentes de acoplamiento Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 o Kk50, Napht<sup>1</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14, Tk representa un residuo bivalente derivado de uno de los tetrazocomponentes Tk1 a Tk20 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo in Napht<sup>1</sup>.

## Ejemplo 22:



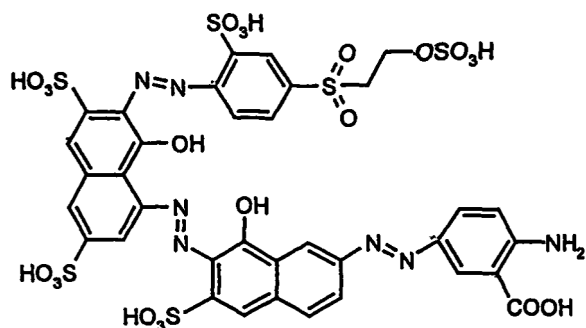
1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó al MSP diazotizado. El valor de pH se mantuvo por debajo de 2.

2) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

3) 0,5 mol de resorcinol se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2) y el valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga al ejemplo 22 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $[A-N=N-Napht^1-N=N-Tk-N=N]_2-Kk$  (= colorantes de la fórmula general III donde  $Dk^1 = Dk^2 = A$ ,  $Napht^1 = Napht^2$  y  $Tk^1 = Tk^2$ ), donde Kk representa un residuo bivalente derivado de uno de los componentes de acoplamiento Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 o Kk50,  $Napht^1$  representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 y II-14, Tk representa un residuo bivalente derivado de uno de los tetrazocomponentes Tk1 a Tk20 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo amino en  $Napht^1$ .

### Ejemplo 23:



1) 1 mol de ácido gamma se disolvió en hidróxido de sodio al 25%, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a gotas a una solución acuosa de 1 mol de ácido antranílico. El valor de pH de la mezcla de reacción se mantuvo entre 5 y 10 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

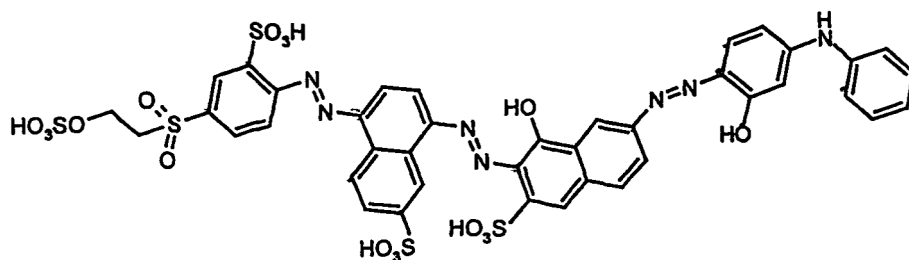
2) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. A esta mezcla de reacción se adicionó la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5 °C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de terminada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De manera análoga al ejemplo 23 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $A-N=N-Napht^1-N=NNapht^2-N=N-Kk$  (= colorantes de la fórmula general XII donde  $p = 1$ ,  $n = 0$ ,  $P = Napht^1$ ,  $R = Napht^2$ ), donde Kk representa un residuo bivalente derivado de uno de los componentes de acoplamiento Kk1 a Kk48 o Kk51 a Kk67,  $Napht^1$  y  $Napht^2$  representan respectivamente uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13 o II-15 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo  $Napht^1-N=N-$  se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en  $Napht^2$ .



## Ejemplo 24:



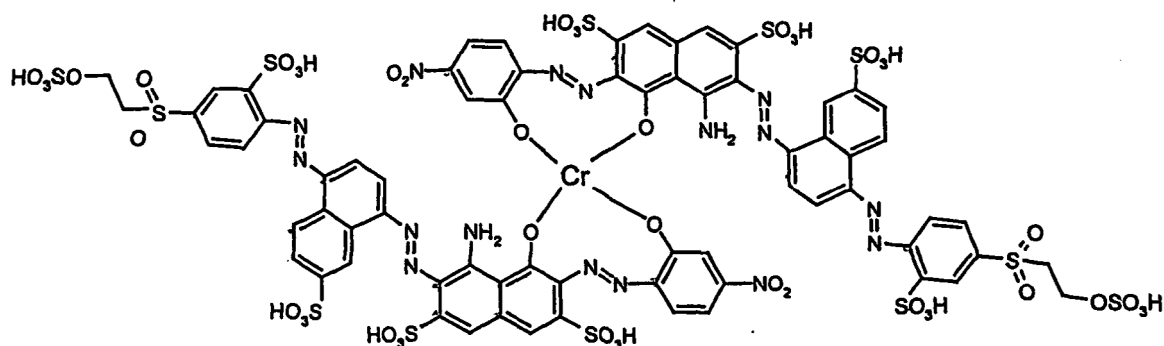
1) 1 mol de ácido gamma se disolvió en hidróxido de sodio al 25%, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a gotas a una suspensión acuosa de 1 mol de 3-fenilaminofenol. El valor de pH de la mezcla de reacción se mantuvo entre 5 y 10 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

2) 1 mol de ácido Cleve-7 se disolvió en hidróxido de sodio al 25%. Simultáneamente se suspendió 1 mol de MSP en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la solución de ácido Cleve-7, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por debajo de 2.

3) La mezcla de reacción obtenida en el paso 2) se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0 - 5 °C. A esta mezcla de reacción se adiciona la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 - 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga al ejemplo 24 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=NNapht<sup>2</sup>-N=N-Kk (= colorantes de la fórmula general XII donde p = 1, n = 0, P = Napht<sup>1</sup>, R = Napht<sup>2</sup>), donde Kk representa un residuo bivalente derivado de uno de los componentes de acoplamiento Kk1 a Kk48 o Kk51 a Kk67, Napht<sup>1</sup> y Napht<sup>2</sup> representan respectivamente uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13 o II-15 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>2</sup>.

## Ejemplo 25:



1) 1 mol de ácido de Cleve-7 se disolvió en hidróxido de sodio al 25%. Simultáneamente se suspendió 1 mol de MSP en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la solución del ácido de Cleve-7, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por debajo de 2.

2) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25%. Simultáneamente se diazotizó la mezcla de reacción obtenida en el paso 1) con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la solución del ácido H. El valor de pH se mantuvo entre 1 y 4 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

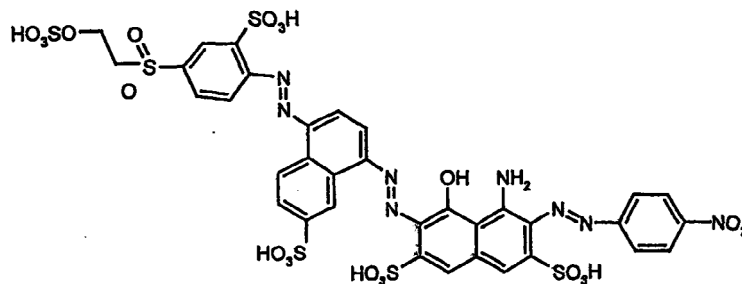
- 3) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se diazotizó a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3-8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,20-0,30 mol de sulfato de cromo (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de  $\text{NaCl}$  y se filtró con succión.

#### Ejemplo 26:

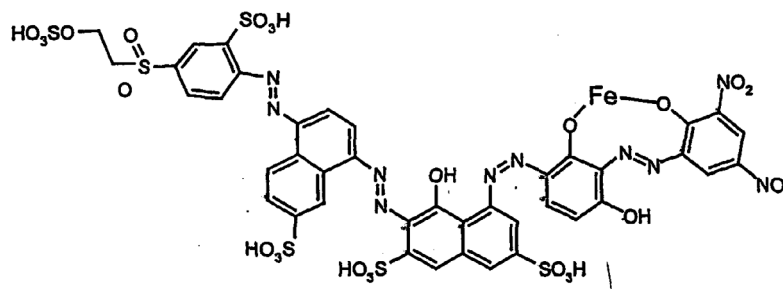
La preparación se efectuó de manera análoga al procedimiento indicado en el ejemplo 25, en cuyo caso en el último paso no se realizó un acomplejamiento metálico.

- De manera análoga a los ejemplos 25 y 26 pudieron obtenerse los colorantes de la fórmula general  $\text{A-N=NNapht}^1\text{-N=N-Napht}^2\text{-N=N-Dk}$  y sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general I donde  $p = m = 1$ ,  $\text{P} = \text{Napht}^1$ ,  $\text{Kk1} = \text{Napht}^2$ ), donde  $\text{Dk}$  representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 a DK41 y DK58,  $\text{Napht}^1$  representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16,  $\text{Napht}^2$  representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14 y  $\text{A}$  significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo  $\text{A-N=N-Napht}^1\text{-N=N-}$  se efectúa en posición orto hacia el grupo amino en  $\text{Napht}^2$ .

#### Ejemplo 27:



- 1) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$ . Simultáneamente se disolvió 1 mol de ácido H en hidróxido de sodio al 25% y después se precipitó el ácido H mediante adición de ácido clorhídrico al 21 % en peso. La suspensión de ácido H se adicionó a la p-nitroanilina diazotizada y el valor de  $\text{pH}$  se mantuvo por debajo de 2. Después de 1 hora se terminó la reacción.
- 2) 1 mol de ácido de Cleve - 7 se disolvió en hidróxido de sodio al 25%. Simultáneamente se suspendió 1 mol de MSP en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$ . A esto se adicionó la solución de ácido de Cleve - 7, en cuyo caso el valor de  $\text{pH}$  se mantuvo por debajo de 2.
- 3) La mezcla de reacción obtenida en el paso 2) se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  y se adicionó al producto obtenido en el paso 1). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 5 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de  $\text{NaCl}$  y se filtró con succión.
- De una manera análoga al ejemplo 27 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $\text{A-N=N-Napht}^1\text{-N=NNapht}^2\text{-N=N-Dk}$  (= colorantes de la fórmula general I donde  $p = m = 1$ ,  $\text{P} = \text{Napht}^1$ ,  $\text{Kk1} = \text{Napht}^2$ ), donde  $\text{Dk}$  representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83,  $\text{Napht}^1$  representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16,  $\text{Napht}^2$  representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14 y  $\text{A}$  significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo  $\text{A-N=N-Napht}^1\text{-N=N-}$  se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en  $\text{Napht}^2$ .

**Ejemplo 28a:**

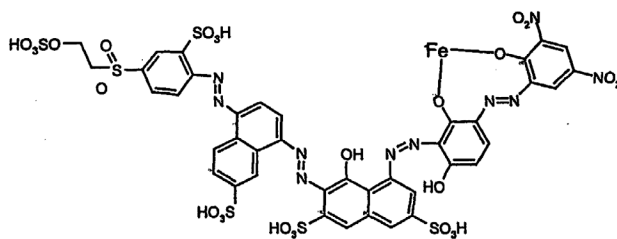
- 1) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25%, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12. A esta solución se adicionó a gotas el ácido H diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por encima de 9 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 2) 1 mol de 4,6-dinitro-2-aminofenol se diazotizó a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 3) 1 mol de ácido de Cleve - 7 se disolvió en hidróxido de sodio al 25%. Simultáneamente se suspendió 1 mol de MSP en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la solución de ácido de Cleve-7, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por debajo de 2.
- 4) La mezcla de reacción obtenida en el paso 3) se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. A esta mezcla de reacción se adicionó la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3 y 8. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y se siguió revolviendo por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De manera análoga al ejemplo 28a pueden obtenerse complejos metálicos de colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Napht-N=N-Kk-N=N-Dk (= colorantes de la fórmula general XII donde p = n = 1, P = Napht<sup>1</sup>, R = Napht<sup>2</sup>), donde Dk representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 a DK41 o DK58, Napht<sup>1</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16, Napht<sup>2</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk49 o Kk50 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>2</sup>.

**Ejemplo 28b:**

La reacción se efectuó según el método descrito en el ejemplo 28a con la diferencia, que no sucedió reacción con sales de hierro.

De una manera análoga al ejemplo 28b pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N-Kk-N=N-Dk (= colorantes de la fórmula general XII donde p = n = 1, P = Napht<sup>1</sup>, R = Napht<sup>2</sup>), donde Dk representa uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representa un residuo derivado de A1 a A12, Napht<sup>1</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16, Napht<sup>2</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 o Kk50 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>2</sup>.

**Ejemplo 29a:**

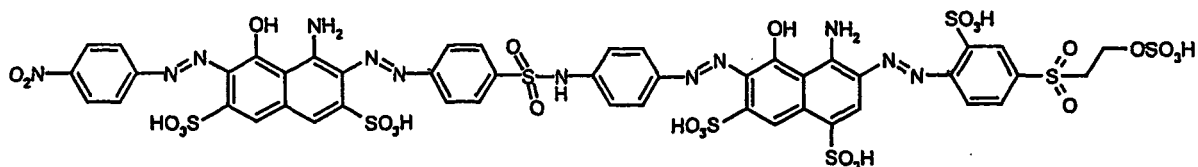
- 1) 1 mol de 4,6-dinitro-2-aminofenol se diazotizó a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12 y a esta solución se adicionó a gotas el 4,6-dinitro-2-aminofenol diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH por encima de 9.
- 2) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25%, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 3) 1 mol de ácido de Cleve - 7 se disolvió en hidróxido de sodio al 25%. Simultáneamente se suspendió 1 mol de MSP y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la solución de ácido de Cleve-7, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por debajo de 2.
- 4) La mezcla de reacción obtenida en el paso 3) se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. A esta mezcla de reacción se adicionó la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga al ejemplo 29a pueden obtenerse los complejos metálicos de los colorantes de la fórmula general A-N=NNapht<sup>1</sup>-N=N-Napht<sup>2</sup>-N=N-Kk-N=N-Dk (= colorantes de la fórmula general XII donde p = n = 1, P = Napht<sup>1</sup>, R = Napht<sup>2</sup>), donde Dk representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 a DK41 o DK58, Napht<sup>1</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16, Napht<sup>2</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk49 o Kk50 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>2</sup>.

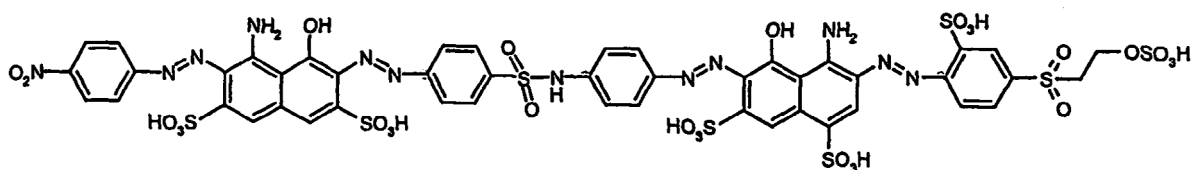
**Ejemplo 29b:**

La reacción se efectuó según el método descrito en el ejemplo 29a con la diferencia que no sucedió reacción con sales de hierro.

De una manera análoga al ejemplo 29b pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=NNapht<sup>2</sup>-N=N-Kk-N=N-Dk (= colorantes de la fórmula general XII donde p = n = 1, P = Napht<sup>1</sup>, R = Napht<sup>2</sup>), donde Dk representa uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o un residuo derivado de A1 a A12, Napht<sup>1</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16, Napht<sup>2</sup> representa uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk5, Kk6, Kk14, Kk15, Kk16, Kk49 o Kk50 y A significa uno de los residuos A1 a A12. El acoplamiento del residuo A-N=N-Napht<sup>1</sup>-N=N- se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en Napht<sup>2</sup>.

**Ejemplo 30:**

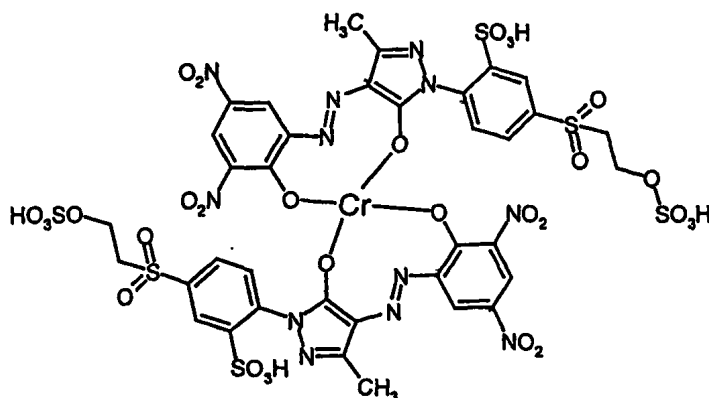
- 5 1) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  tetrazotiert. 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a gotas a la mezcla de reacción de la 4,4-diaminodifenilsulfamida tetrazotizada. El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo por debajo de 3.
- 2) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 10 3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$ . 1 mol de ácido K se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó al MSP diazotizado. El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo por debajo de 2.
- 4) El producto obtenido en el paso 3) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 – 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de  $\text{NaCl}$  y se filtró con succión.
- 15 De manera análoga al ejemplo 30 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $\text{Dk}^1\text{-N=N-Napht}^1\text{-N=N-Tk-N=N-Napht}^2\text{-N=N-Dk}^2$  o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general IV), donde  $\text{Dk}^1$  y  $\text{Dk}^2$  representan respectivamente uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $\text{Dk}^1$  o  $\text{Dk}^2$  representa un residuo de la fórmula A,  $\text{Napht}^1$  y  $\text{Napht}^2$  representan respectivamente uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14 y Tk representa un residuo bivalente derivado de Tk1 a Tk20. El acoplamiento del residuo  $\text{Dk}^1\text{-N=N-}$  se efectúa en posición orto hacia el grupo hidroxilo en  $\text{Napht}^1$  y el acoplamiento del residuo  $\text{Dk}^2\text{-N=N-}$  se efectúa en posición orto hacia el grupo amino en  $\text{Napht}^2$ .
- 20

**Ejemplo 31:**

- 25 1) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso y después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$ . A esto se adicionó 1-mol de ácido H, en cuyo caso el valor de  $\text{pH}$  se mantuvo por debajo de 2.
- 2) 1 mol de 4,4-diaminodifenilsulfamida se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 30 3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$ . 1 mol de ácido K se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se adicionó a la solución del MSP diazotizado. El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo por debajo de 2.
- 4) La mezcla de reacción obtenida en el paso 3) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de  $\text{NaCl}$  y se filtró con succión.
- 35

- De una manera análoga al ejemplo 31 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $Dk^1-N=N-Napht^1-N=N-Tk-N=N-Napht^2-N=N-Dk^2$  o sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general IV), donde  $Dk^1$  y  $Dk^2$  representan respectivamente uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A,  $Napht^1$  y  $Napht^2$  representan respectivamente uno de los residuos bivalentes II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14 y  $Tk$  representa un residuo bivalente, derivado de Tk1 a Tk20. El acoplamiento de los residuos  $Dk^1-N=N-$  y  $Dk^2-N=N-$  se efectúa respectivamente en posición orto hacia el grupo amino en  $Napht^1$  o  $Napht^2$ .

#### Ejemplo 32:



- 10 1 mol de 4,6-dinitro-2-aminofenol se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $pH < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}C$  y se acopló con 1 mol de ácido 4-( $\beta$ -sulfatoetilsulfonyl)pirazólico-2 (Kk44). El valor de  $pH$  se mantuvo entre 2 y 7. Después de terminado el acoplamiento se adicionaron 0,20-0,30 mol de sulfato de cromo (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. A continuación la mezcla de reacción se evaporó a  $40^{\circ}C$ .

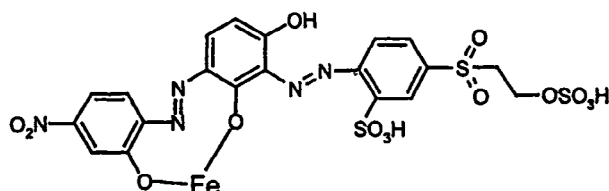
- 15 De manera análoga al ejemplo 32 pueden obtenerse los complejos metálicos de colorantes de la fórmula general  $Dk-N=N-Pir-A$  (= colorantes de la fórmula general XIII), donde  $Dk$  representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 a DK41 o DK58,  $Pir$  representa 5-hidroxi-3-metilpirazol-1,4-diilo o representa 5-hidroxi-3-carboxipirazol-1,4-diilo y  $A$  significa uno de los residuos A1 a A12 el cual está enlazado por el nitrógeno de  $Pir$ .

#### Ejemplo 33:

- 20 La reacción se efectuó según el método descrito en el ejemplo 32 con la diferencia que no sucedió reacción con sales de cromo.

- 25 De una manera análoga al ejemplo 33 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $Dk-N=N-Pir-A$  (= colorantes de la fórmula general XIII), donde  $Dk$  representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83,  $Pir$  representa 5-hidroxi-3-metilpirazol-1,4-diilo o representa 5-hidroxi-3-carboxipirazol-1,4-diilo y  $A$  significa uno de los residuos A1 a A12, el cual está enlazado por el nitrógeno de  $Pir$ .

#### Ejemplo 34a:



- 30 1) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se diazotizó a  $pH < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}C$  con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de  $pH > 12$  y a esta solución se adicionó el 5-nitro-2-aminofenol diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de

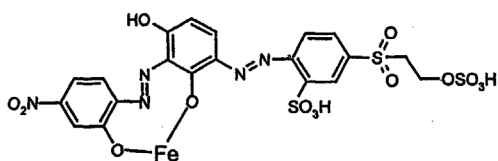
10°C, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por encima de 9 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C diazotiert, y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

**Ejemplo 35a:**

La reacción se efectuó según el método descrito según el ejemplo 34a con la diferencia que no sucedió reacción con sales de hierro.

**Ejemplo 36:**



1) 1 mol de MSP se diazotizó a pH<1 y una temperatura de 0-5°C con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso y a esta solución se adicionó a gotas el MSP diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso, mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso, se mantuvo el valor de pH entre 3 y 8.

2) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C diazotiert y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo ente 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de terminada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

**Ejemplo 37:**

La reacción se efectuó de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 36 con la diferencia que no sucedió reacción con sales de hierro.

De una manera análoga a los ejemplos 34a y 36 pueden obtenerse los complejos metálicos de colorantes de la fórmula general Dk-N=N-Kk-N=N-A (= colorantes de la fórmula general I donde p = 0 y m = 1), donde Dk representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 a DK41 o DK58, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk49 o Kk50 y A significa uno de los residuos A1 a A12. Ejemplos de estos se indican en la tabla 8.

Tabla 8.

Ejemplo No.	Dk	Kk	A	Metal
34a	DK1	Kk3	A1	Fe
34b	DK2	Kk3	A1	Fe
34c	DK3	Kk3	A1	Fe
34d	DK4	Kk3	A1	Fe
34e	DK4	Kk3	A1	Fe

ES 2 362 751 T3

34f	DK5	Kk3	A1	Fe
34g	DK6	Kk3	A1	Fe
34h	DK7	Kk3	A1	Fe
34i	DK8	Kk3	A1	Fe
34j	DK9	Kk3	A1	Fe
34k	DK13	Kk3	A1	Fe
34l	DK14	Kk3	A1	Fe
34m	DK27	Kk3	A1	Fe
34n	DK39	Kk3	A1	Fe
34o	DK40	Kk3	A1	Fe
34p	DK41	Kk3	A1	Fe
34q	DK58	Kk3	A1	Fe
34r	DK5	Kk49	A1	Fe
34s	DK5	Kk50	A1	Fe
34t	DK5	Kk3	A1	Cr
34u	DK5	Kk49	A1	Co



(continuación)

Ejemplo No.	Dk	Kk	A	Metal
34v	DK5	Kk50	A1	Cr
34z	DK4	Kk3	A3	Fe
34aa	DK5	Kk3	A6	Fe
34ab	DK6	Kk3	A10	Fe
34ac	DK7	Kk3	A11	Fe

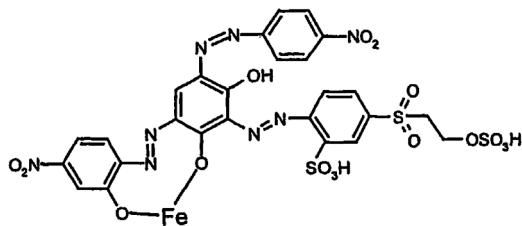
De una manera análoga a los ejemplos 35a y 37 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general Dk-N=N-Kk-N=N-A (= colorantes de la fórmula general I donde  $p = 0$  y  $m = 1$ ), donde Dk representa un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk49 o Kk50 y A significa uno de los residuos A1 a A12. Ejemplos de éstos se indican en la tabla 9.

Tabla 9:

Ejemplo No.	Dk	Kk	A
35a	DK1	Kk3	A1
35b	DK2	Kk3	A1
35c	DK3	Kk3	A1
35d	DK4	Kk3	A1
35e	DK5	Kk3	A1
35f	DK6	Kk3	A1
35g	DK7	Kk3	A1
35h	DK8	Kk3	A1
35i	DK9	Kk3	A1
35j	DK10	KK3	A1
35k	DK12	KK3	A1
35l	DK13	Kk3	A1
35m	DK14	Kk3	A1
35n	DK17	Kk3	A1
35o	DK27	Kk3	A1

(continuación)

Ejemplo No.	Dk	Kk	A
35p	DK28	Kk3	A1
35q	DK32	Kk3	A1
35r	DK39	Kk3	A1
35s	DK40	Kk3	A1
35t	DK41	Kk3	A1
35u	DK42	Kk3	A1
35v	DK46	Kk3	A1
35z	DK47	Kk3	A1
35aa	DK58	Kk3	A1
35ab	DK5	Kk49	A1
35ac	DK5	Kk50	A1
35ad	DK47	Kk49	A1
35ae	DK47	Kk50	A1
35af	DK4	Kk3	A4
35ag	DK5	Kk3	A7
35ah	DK6	Kk3	A9
35ai	DK7	Kk3	A12

**Ejemplo 38a:****Método A:**

- 5 1) 1 mol de 4,6-dinitro-2-aminofenol se diazotizó a pH<1 y una temperatura de 0-5°C con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12 y a esta solución se adicionó a gotas el 4,6-dinitro-2-aminofenol diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura > 10°C en cuyo caso, mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso, se mantuvo el valor de pH por encima de 9.

2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

5 3) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de terminada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 h. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

#### Método B:

10 1) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso y después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12. A esta solución se adicionó a gotas la p-nitroanilina disuelta en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH por encima de 9.

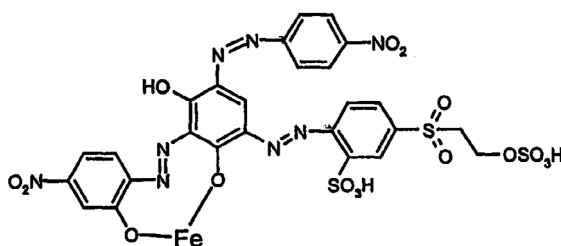
15 2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 – 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

20 3) 1 mol de 4,6-dinitro-2-aminofenol se diazotizó a pH<1 y una temperatura de 0-5 °C con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

#### Ejemplo 39a:

25 La reacción se efectuó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 38 con la diferencia que no tuvo lugar reacción con sales de hierro.

#### Ejemplo 40a:



#### Método A:

30 1) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12. A esta solución se adicionó a gotas la p-nitroanilina diazotizada en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH por encima de 9.

35 2) 1 mol de 4,6-dinitro-2-aminofenol se diazotizó a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3 y 8. Después de finalizada la

reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

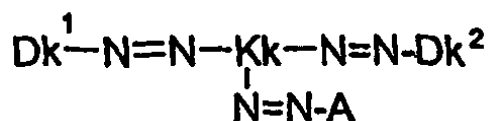
Método B:

- 5 1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso. A esta solución se adicionó a gotas el MSP diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH entre 6 y 7.
- 10 2) 1 mol de 4,6-dinitro-2-aminofenol se diazotizó a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.
- 15 3) 1 mol de p-nitroanilina se disolvió en ácido clorhídrico al 21 % en peso, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo entre 3 – 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

**Ejemplo 41a:**

La reacción se efectuó según los métodos descritos en el ejemplo 40 con la diferencia que no sucedió reacción con sales de hierro.

20 De manera análoga a los ejemplos 38a y 40a pueden obtenerse los complejos metálicos de colorantes de la fórmula general



(= colorantes de la fórmula general I donde p = 0 y m = 2), donde Dk1 y Dk2 representan respectivamente un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83, en cuyo caso al menos uno de los residuos Dk1 o Dk2 representa uno de los diazocomponentes DK1 a DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 a DK41 o DK58, Kk representa un derivado trivalente derivado de Kk2 o Kk3 y A significa uno de los residuos A1 a A12. Ejemplos de éstos se indican en la tabla 10.

Tabla 10

Ejemplo No.	Dk <sup>1</sup>	Kk	Dk <sup>2</sup>	A	Me
38a	DK1	KK3	DK17	A1	Fe
38b	DK1	KK3	DK5	A1	Fe
38c	DK1	KK3	DK10	A1	Fe
38d	DK2	KK3	DK17	A1	Fe
38e	DK4	KK3	DK17	A1	Cu

ES 2 362 751 T3

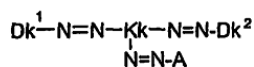
(continuación)

Ejemplo No.	Dk1	Kk	Dk2	A	Me
38f	DK4	KK3	DK12	A1	Co
38g	DK4	KK3	DK56	A1	Cr
38h	DK5	KK3	DK9	A1	Fe
38i	DK5	KK3	DK10	A1	Fe
38j	DK5	KK3	DK12	A1	Fe
38k	DK5	KK3	DK17	A1	Fe
38l	DK5	KK3	DK19	A1	Fe
38m	DK5	KK3	DK27	A1	Fe
38n	DK5	KK3	DK28	A1	Fe
38o	DK5	KK3	DK30	A1	Fe
38p	DK5	KK3	DK32	A1	Fe
38q	DK5	KK3	DK35	A1	Fe
38r	DK5	KK3	DK41	A1	Fe
38s	DK5	KK3	DK46	A1	Fe
38t	DK5	KK3	DK47	A1	Fe
38u	DK5	KK3	DK58	A1	Fe
38v	DK5	KK3	DK12	A5	Fe
38z	DK5	KK3	DK17	A9	Fe
40a	DK1	KK3	DK17	A1	Fe
40b	DK1	KK3	DK5	A1	Fe
40c	DK1	KK3	DK10	A1	Fe
40d	DK2	KK3	DK17	A1	Fe
40e	DK4	KK3	DK17	A1	Cu
40f	DK14	KK3	DK12	A1	Co
40g	DK4	KK3	DK56	A1	Cr

(continuación)

Ejemplo No.	Dk1	Kk	Dk2	A	Me
40h	DK5	KK3	DK9	A1	Fe
40i	DK5	KK3	DK10	A1	Fe
40j	DK5	KK3	DK12	A1	Fe
40k	DK5	KK3	DK17	A1	Fe
40l	DK5	KK3	DK19	A1	Fe
40m	DK5	KK3	DK27	A1	Fe
40n	DK5	KK3	DK28	A1	Fe
40o	DK5	KK3	DK30	A1	Fe
40p	DK5	KK3	DK32	A1	Fe
40q	DK5	KK3	DK35	A1	Fe
40r	DK5	KK3	DK41	A1	Fe
40s	DK5	KK3	DK46	A1	Fe
40t	DK5	KK3	DK47	A1	Fe
40u	DK5	KK3	DK58	A1	Fe
40v	DK5	KK3	DK12	A4	Fe
40z	DK5	KK3	DK17	A11	Fe

De manera análoga a los ejemplos 39a y 41a pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general



5 (= colorantes de la fórmula general I donde  $p = 0$  y  $m = 2$ ), donde  $\text{Dk}^1$  y  $\text{Dk}^2$  representan respectivamente un residuo derivado de los diazocomponentes DK1 a DK83, Kk representa un residuo trivalente derivado de Kk2, Kk3 o Kk5 y A significa uno de los residuos A1 a A12. Ejemplos de éstos se indican en la tabla 11.

Tabla 11:

Ejemplo No.	Dk <sup>1</sup>	Kk	Dk <sup>2</sup>	A
39a	DK1	KK3	DK17	A1

# ES 2 362 751 T3

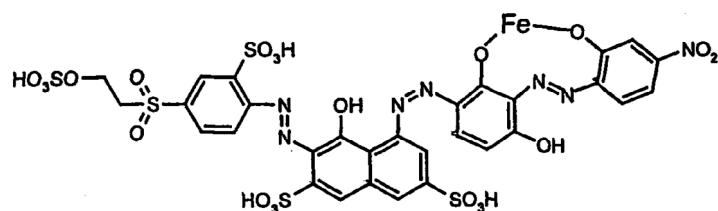
(continuación)

Ejemplo No.	DK1	Kk	Dk2	A
39b	DK1	KK3	DK5	A1
39c	DK1	KK3	DK10	A1
39d	DK2	KK3	DK17	A1
39e	DK4	KK3	DK17	A1
39f	DK4	KK3	DK12	A1
39g	DK4	KK3	DK56	A1
39h	DK5	KK3	DK9	A1
39i	DK5	KK3	DK10	A1
39j	DK5	KK3	DK12	A1
39k	DK5	KK3	DK17	A1
39l	DK5	KK3	DK19	A1
39m	DK5	KK3	DK27	A1
39n	DK5	KK3	DK28	A1
39o	DK5	KK3	DK30	A1
39p	DK5	KK3	DK32	A1
39q	DK5	KK3	DK35	A1
39r	DK5	KK3	DK41	A1
39s	DK5	KK3	DK46	A1
39t	DK5	KK3	DK47	A1
39u	DK5	KK3	DK58	A1
39v	DK5	KK3	DK12	A7
39z	DK5	KK3	DK17	A12
41a	DK1	KK3	DK17	A1
41b	DK1	KK33	DK5	A1
41c	DK1	KK3	DK10	A1

(continuación)

Ejemplo No.	Dk1	Kk	Dk2	A
41d	DK2	KK3	DK17	A1
41e	DK4	KK3	DK17	A1
41f	DK4	KK3	DK12	A1
41g	DK4	KK3	DK56	A1
41h	DK5	KK3	DK9	A1
41i	DK5	KK3	DK10	A1
41j	DK5	KK3	DK12	A1
41k	DK5	KK3	DK17	A1
41l	DK5	KK3	DK19	A1
41m	DK5	KK3	DK27	A1
41n	DK5	KK3	DK28	A1
41o	DK5	KK3	DK30	A1
41p	DK5	KK3	DK32	A1
41q	DK5	KK3	DK35	A1
41r	DK5	KK3	DK41	A1
41s	DK5	KK3	DK46	A1
41t	DK5	KK3	DK47	A1
41u	DK5	KK3	DK58	A1

Ejemplo 42a:



Método A:

- 5 1) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25%, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12. A esta solución se adicionó a gotas el ácido H diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso man mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH por encima de 9.



2) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se suspendió en agua helada, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$  y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

5 3) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$  y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de  $\text{NaCl}$  y se filtró con succión.

Método B:

10 1) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se acetiló con 1,1-1,5 mol de anhídrido acético.

2) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$  con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de  $\text{pH}$

15 Se mantuvo entre 4 y 7 mediante adición de carbonato de sodio. Después de terminado el acoplamiento se ajustó el valor de  $\text{pH}$  por debajo de 1 mediante adición de ácido clorhídrico al 21 % en peso y la mezcla de reacción se calentó a  $85-95^{\circ}\text{C}$ . de esta manera se disoció el grupo acetilo.

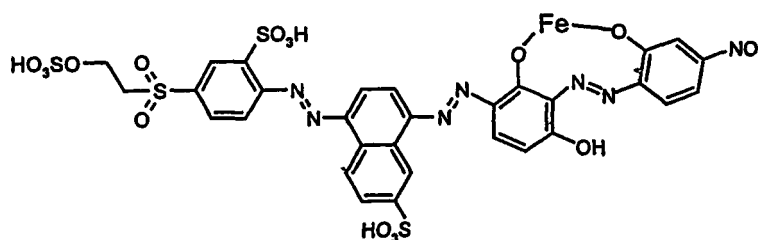
3) En el producto obtenido en el paso 2) se diazotizó a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$  con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y se adicionó a una solución acuosa de 1 mol de resorcinol. El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

20 4) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$  y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de  $\text{NaCl}$  y se filtró con succión.

**Ejemplo 43a:**

25 La reacción se efectuó según los métodos descritos en el ejemplo 42a con la diferencia que no sucedió una reacción con sales de hierro.

**Ejemplo 44:**



30 1) 1 mol de ácido de Cleve - 7 se disolvió en hidróxido de sodio al 25%. Simultáneamente se suspendió 1 mol de MSP en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$  y a continuación se adicionó a la solución del ácido de Cleve-7, en cuyo caso el valor de  $\text{pH}$  se mantuvo por debajo de 2.

35 2) El producto obtenido en el paso 1) se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$ . A continuación se adicionó la mezcla de reacción a una solución acuosa de 1 mol de resorcinol. El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

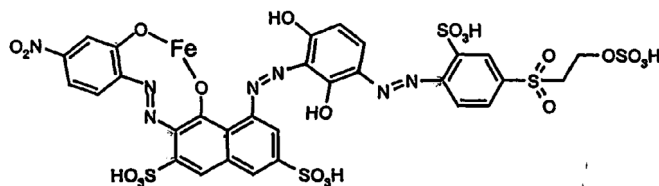
3) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$  y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada

la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

#### Ejemplo 45:

5 La reacción se efectuó según el método descrito en el ejemplo 44 con la diferencia que no sucedió una reacción con sales de hierro.

#### Ejemplo 46a:



#### Método A:

10 1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso. A esta solución se adicionó a gotas el MSP diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH entre 6 y 8.

2) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25%, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1).

15 El valor de pH se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

20 3) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se suspendió en agua helada, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3). El valor de pH se mantuvo mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3 y 8. Después de terminada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipita mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

#### Método B:

25 1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso. A esto se adicionó a gotas el MSP diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso el valor de pH se mantuvo entre 6 y 8.

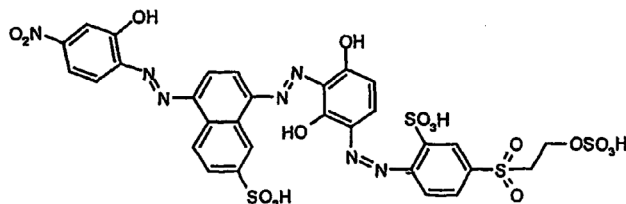
2) 1 mol de ácido H se disolvió en hidróxido de sodio al 25% y se acetiló con 1,1-1,5 mol de anhídrido acético.

30 3) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se suspendió en agua helada, después se diazotizó con exceso de nitrito de sodio a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo mediante adición de carbonato de sodio entre 4 y 7. Después de terminado el acoplamiento se ajustó el valor de pH por debajo de 1 mediante adición de ácido clorhídrico al 21 % en peso y la mezcla de reacción se calentó a 85-95°C, en cuyo caso se disoció el grupo acetilo.

35 4) El producto obtenido en el paso 3) se diazotizó a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico diazotiert y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo entre 3 – 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso. Después de finalizada la reacción se adicionaron 0,40-0,60 mol de sulfato de hierro (III) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

**Ejemplo 47a:**

La reacción se efectuó según los métodos descritos en el ejemplo 46a con la diferencia que no sucedió una reacción con sales de hierro.

**Ejemplo 48:**

- 5 1) 1 Mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso. A esto se adició a gotas el MSP diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH entre 6 y 8.
- 10 2) 1 mol de 5-nitro-2-aminofenol se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y una temperatura de 0-5°C y se adició a una solución en hidróxido de sodio al 25% de 1 mol de ácido de Cleve - 7, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por debajo de 2.
- 15 3) El producto obtenido en el paso 2) se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adició a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3-8. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

De una manera análoga a los ejemplos 42a, 44 y 46a pueden obtenerse los complejos metálicos de colorantes de la fórmula general  $Dk^1-N=N-Napht-N=N-Kk-N=N-Dk^2$  (= colorantes de la fórmula general I donde P = Napht, p = 1 y m = 1), donde  $Dk^1$  y  $Dk^2$  o bien representan uno de los diazocomponentes DK1 a DK9, DK13, DK14, DK26, DK27, DK39 a DK41 o DK58 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2 o Kk3 y Napht es un residuo bivalente de las fórmulas II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16. Ejemplos de éstos se indican en la tabla 12.

20

Tabla 12

Ejemplo No.	$Dk^1$	Napht	Kk	$Dk^2$	Me
42a	A1	DK44	Kk3	DK1	Fe
42b	A1	DK44	Kk3	DK4	Cu
42c	A1	DK44	Kk3	DK5	Fe
42d	A7	DK44	Kk3	DK5	Fe
42e	A1	DK44	Kk3	DK40	Fe
42f	A1	DK44	Kk3	DK58	Cr
42g	A1	DK57	Kk3	DK5	Fe

(continuación)

Ejemplo No.	Dk1	Napht	Kk	Dk2	Me
42h	DK1	DK44	Kk3	A1	Fe
42i	DK2	DK44	Kk3	A1	Fe
42j	DK4	DK44	Kk3	A1	Fe
42k	DK5	DK44	Kk3	A1	Fe
42l	DK27	DK44	Kk3	A1	Fe
42m	DK41	DK44	Kk3	A1	Fe
42n	A3	DK44	Kk3	DK5	Fe
42o	A9	DK44	Kk3	DK40	Fe
46a	DK1	DK44	Kk3	A1	Fe
46b	DK2	DK44	Kk3	A1	Fe
46c	DK4	DK44	Kk3	A1	Fe
46d	DK5	DK44	Kk3	A1	Fe
46e	DK27	DK44	Kk3	A1	Fe
46f	DK41	DK44	Kk3	A1	Fe
46g	A1	DK44	Kk3	DK1	Fe
46h	A1	DK44	Kk3	DK4	Cu
46i	A1	DK44	Kk3	DK5	Fe
46j	A7	DK44	Kk3	DK5	Fe
46k	A1	DK44	Kk3	DK40	Fe
46l	A1	DK44	Kk3	DK58	Cr
46m	A1	DK57	Kk3	DK5	Fe

De una manera análoga a los ejemplos 43a, 45, 47a y 48 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $Dk^1-N=N-Napht-N=N-Kk-N=N-Dk^2$  (= colorantes de la fórmula general I donde P = Napht, p = 1 y m = 1), donde  $Dk^1$  y  $Dk^2$  representan uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 o Kk50 y Napht es un residuo bivalente de las fórmulas II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11, II-13, II-15 o II-16. Ejemplos de éstos se indican en la tabla 13.

Tabla 13

Ejemplo No.	Dk <sup>1</sup>	Napht	Kk	Dk <sup>2</sup>
43a	A1	DK44	Kk3	DK1
43b	A1	DK44	Kk3	DK4
43c	A1	DK44	Kk3	DK5
43d	A7	DK44	Kk3	DK5
43e	A1	DK44	Kk3	DK9
43f	A1	DK44	Kk3	DK10
43g	A1	DK44	Kk3	DK12
43h	A1	DK44	Kk3	DK28
43i	A1	DK44	Kk3	DK32
43j	A1	DK44	Kk3	DK37
43k	A1	DK44	Kk3	DK40
43l	A1	DK44	Kk3	DK46
43m	A1	DK44	Kk3	DK58
43n	A1	DK57	Kk3	DK5
43o	DK1	DK44	Kk3	A1
43p	DK2	DK44	Kk3	A1
43q	DK4	DK44	Kk3	A1
43r	DK5	DK44	Kk3	A1
43s	DK8	DK44	Kk3	A1
43t	DK10	DK44	Kk3	A1
43u	DK12	DK44	Kk3	A1
43v	DK17	DK44	Kk3	A1
43z	DK27	DK44	Kk3	A1
43aa	DK28	DK44	Kk3	A1
43ab	DK32	DK44	Kk3	A1

ES 2 362 751 T3

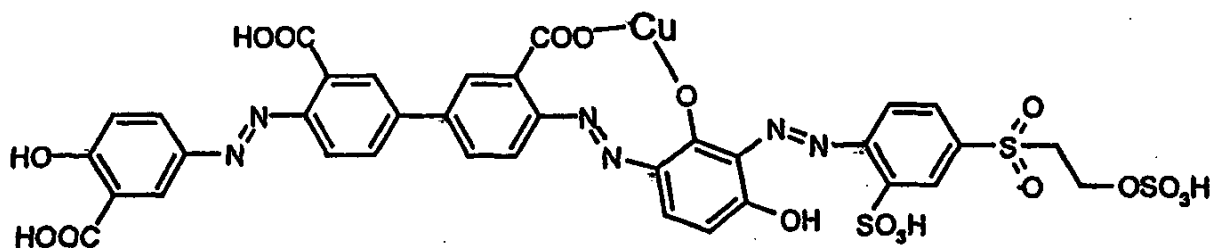
(continuación)

Ejemplo No.	Dk1	Napht	Kk	Dk2
43ac	DK41	DK44	Kk3	A1
43ad	DK46	DK44	Kk3	A1
43ae	DK47	DK44	Kk3	A1
43af	DK28	DK44	Kk3	A3
43ag	DK32	DK45	Kk3	A7
43ah	DK41	DK45	Kk3	A8
43ai	DK46	DK45	Kk3	A11
47a	DK1	DK44	Kk3	A1
47b	A1	DK44	Kk3	DK4
47c	A1	DK44	Kk3	DK5
47d	A7	DK44	Kk3	DK5
47e	A1	DK44	Kk3	DK9
47f	A1	DK44	Kk3	DK10
47g	A1	DK44	Kk3	DK12
47h	A1	DK44	Kk3	DK28
47i	A1	DK44	Kk3	DK32
47j	A1	DK44	Kk3	DK37
47k	A1	DK44	Kk3	DK40
47l	A1	DK44	Kk3	DK46
47m	A1	DK44	Kk3	DK58
47n	A1	DK57	Kk3	DK5
47o	A1	DK44	Kk3	DK1
47p	DK2	DK44	Kk3	A1
47q	DK4	DK44	Kk3	A1
47r	DK5	DK44	Kk3	A1

(continuación)

Ejemplo No.	Dk1	Napht	Kk	Dk2
47s	DK8	DK44	Kk3	A1
47t	DK10	DK44	Kk3	A1
47u	DK12	DK44	Kk3	A1
47v	DK17	DK44	Kk3	A1
47z	DK27	DK44	Kk3	A1
47aa	DK28	DK44	Kk3	A1
47ab	DK32	DK44	Kk3	A1
47ac	DK41	DK44	Kk3	A1
47ad	DK46	DK44	Kk3	A1
47ae	DK47	DK44	Kk3	A1
47af	DK28	DK44	Kk3	A2
47ag	DK32	DK45	Kk3	A6
47ah	DK41	DK45	Kk3	A9
47ai	DK46	DK45	Kk3	A10

Ejemplo 49a:



1) 1 mol de ácido 4,4'-diaminobifenil-3,3'-dicarboxílico se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y reaccionó con 1 mol de ácido salicílico a un valor de pH de 5 a 11.

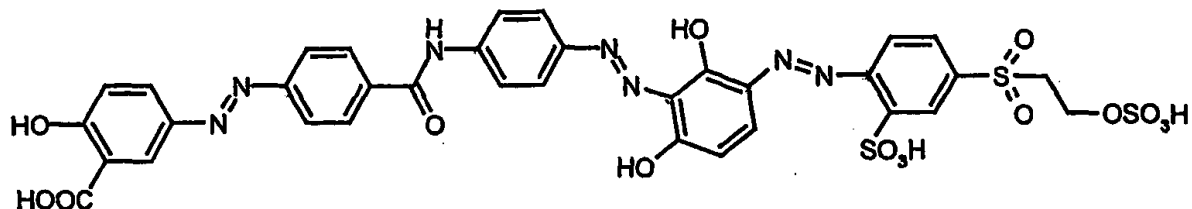
5 2) 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH >12. A esta solución se adicionó a gotas el producto de reacción obtenido en el paso 1) en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH por encima de 9.

10 3) 1 Mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. A continuación se adicionó el MSP diazotizado a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2), en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH entre 5 y 8. Después de finalizada la reacción se adicionó 1 mol de sulfato de cobre (II) a la mezcla de reacción y siguió revolviéndose por 1 hora a 70°C. El colorante se precipitó mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

**Ejemplo 50a:**

La reacción se efectuó según el método descrito en el ejemplo 49a con la diferencia que no sucedió una reacción con sales de cobre.

**Ejemplo 51:**



5

1) 1 mol 4,4-Diaminobenzanilid se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y reaccionó con 1 mol de ácido salicílico a un valor de pH de 5-11.

2) 1 Mol MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso. A esto se adició a gotas el MSP diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH entre 6 y 8.

10

3) El producto obtenido en el paso 2) se adició a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1), en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH entre 5 y 8. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.

15 De una manera análoga a los ejemplos 49a, 50a y 51 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $Kk^3-N=NTk-N=N-Kk^1-N=N-A$  y sus complejos metálicos (= colorantes de la fórmula general XIV), donde  $Kk^3$  representan un residuo derivado de los componentes de acoplamiento Kk1 a Kk48 o Kk51 a Kk67 o representa Dk42 a Dk83, Tk representa un residuo bivalente derivado de Tk1 a Tk20, Kk1 representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 o Kk50 y A significa uno de los residuos A1 a A12. Ejemplos de éstos se indican en la tabla

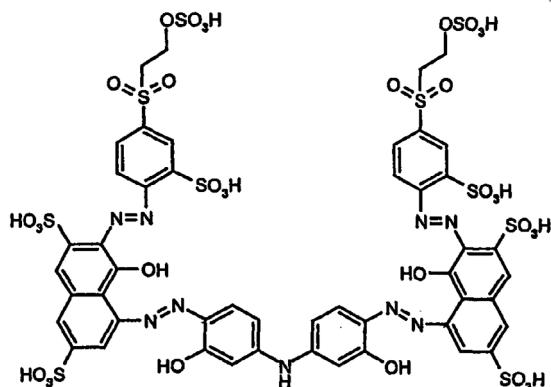
20 14.

Tabla 14:

Ejemplo No.	$Kk^3$	Tk	$Kk^1$	A	Me
49a	Kk1	Tk11	Kk3	A1	Cu
49b	Kk40	Tk11	Kk3	A1	Cu
49c	Dk46	Tk8	Kk3	A1	Cu
50a	DK44	Tk16	Kk3	A1	
50b	DK44	Tk18	Kk3	A1	
50c	Kk39	Tk18	Kk3	A1	



Ejemplo 52a:

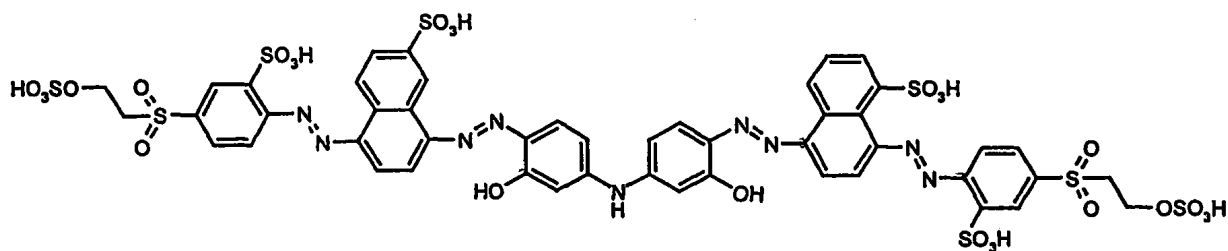


- 5 1) 2 mol de ácido H se disolvieron en hidróxido de sodio al 25%, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$  y se adicionó a una solución acuosa de 1 mol de 3,3'-dihidroxidifenilamina. El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3 y 10.
- 2) 2 mol MSP se suspendieron en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^{\circ}\text{C}$  y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3-8. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de  $\text{NaCl}$  y se filtró con succión.
- 10 De una manera análoga al ejemplo 52a pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $\text{Dk}^1\text{-N=N-P-N=N-Kk}^1\text{-N=NR-N=N-Dk}^2$  y sus complejos metálicos (colorantes de la fórmula general XV), donde  $\text{Dk}^1$  y  $\text{Dk}^2$  representan uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $\text{Dk}^1$  o  $\text{Dk}^2$  representa un residuo de la fórmula A, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 o Kk50 y P y R representan respectivamente un residuo bivalente derivado de las fórmulas II-1, II-3, II-5, II-7, II-9, II-11 y II-13. Ejemplos de éstos se indican en la tabla 15.
- 15

Tabla 15:

Ejemplo No.	$\text{Dk}^1$	P	$\text{Kk}^1$	R	$\text{Dk}^2$	Metal
52a	A1	DK44	Kk50	DK44	A1	
52b	A1	DK44	Kk50	DK44	A1	Cu
52c	A1	DK44	Kk50	DK44	A1	Co
52d	A1	DK44	Kk49	DK44	A1	Cu
52e	A1	DK44	Kk49	DK44	A1	Co

Ejemplo 53a:



1) 1 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  y se adicionó a una solución alcalina de 1 mol de ácido de Cleve - 7. El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

5 2) 1 mol MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  y se adicionó a una solución alcalina de 1 mol de ácido 8-aminonaftalin-1-sulfónico (DK56). El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

10 3) El producto obtenido en el paso 1) se diazotizó a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y se adicionó en el transcurso de 30 minutos a una solución alcalina de 1 mol de 3,3'-dihidroxidifenilamina. El valor de  $\text{pH}$  se mantuvo entre 3 y 8 mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso.

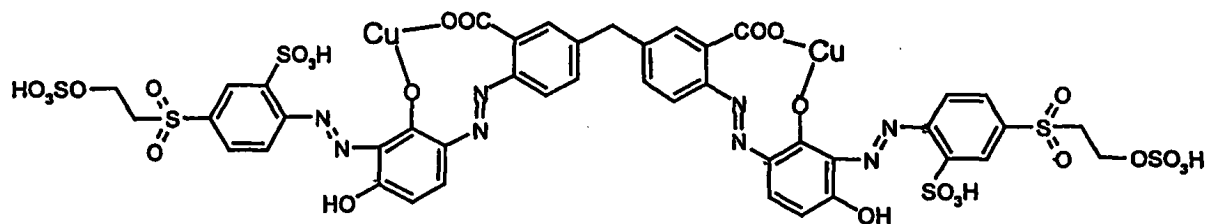
4) El producto obtenido en el paso 2) se diazotizó a  $\text{pH} < 1$  y a una temperatura de  $0-5^\circ\text{C}$  con exceso de nitrito de sodio y ácido clorhídrico y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 3), en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de  $\text{pH}$  entre 5 y 8. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de  $\text{NaCl}$  y se filtró con succión.

15 De una manera análoga al ejemplo 53a pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $\text{Dk}^1\text{-N=N-P-N=N-Kk}^1\text{-N=NR-N=N-Dk}^2$  y sus complejos metálicos (colorantes de la fórmula general XV), donde  $\text{Dk}^1$  y  $\text{Dk}^2$  representan uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $\text{Dk}^1$  o  $\text{Dk}^2$  representa un residuo de la fórmula A, Kk representa un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 o Kk50 y P y R representan respectivamente un residuo bivalente de las fórmulas II-15 o II-16 o  
20 representa un residuo bivalente derivado de los diazocomponentes DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK22 a DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, o DK39. Ejemplos de éstos se indican en la tabla 16.

Tabla 16:

Ejemplo No.	$\text{Dk}^1$	P	Kk1	R	$\text{Dk}^2$	Metal
53a	A1	DK46	Kk50	DK56	A1	
53b	A1	DK4	Kk49	DK46	A1	Cu
53c	A1	DK4	Kk49	DK46	A1	Co
53d	A1	DK4	Kk50	DK46	A1	Cu

Ejemplo 54:

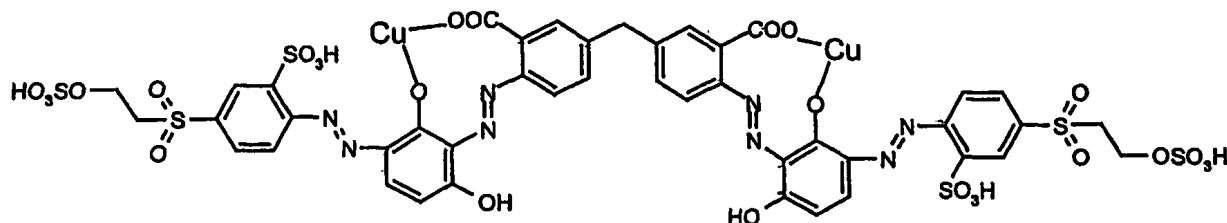


- 5 1) 2 mol de ácido antranílico se disolvió en ácido sulfúrico (96%) a una temperatura de 70-80°C y reaccionó con 0,5-0,6 mol de formaldehído. Después de 2 horas a 70-80°C se enfrió la mezcla de reacción mediante adición de hielo a cerca de 0°C y el producto obtenido se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 1,8-2,2 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso a un valor de pH > 12 y a esta solución se adicionó a gotas el compuesto tetrazotizado en el transcurso de 30 minutos a una temperatura por debajo de 5°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso se mantuvo el valor de pH por encima de 8.
- 10 2) 2 mol MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 1). El valor de pH se mantuvo mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3 y 8. Después de finalizada la reacción la solución de reacción se calentó a 80°C y se adicionaron 2 mol de CuSO<sub>4</sub>. A continuación se evaporó la mezcla de reacción obtenida, en cuyo caso se obtuvo el colorante acomplejado.

**Ejemplo 55:**

- 15 La reacción se efectuó según el método descrito en el ejemplo 54 con la diferencia que no sucedió una reacción con sales de cobre.

**Ejemplo 56:**



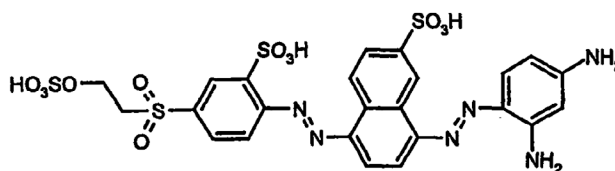
- 20 1) 2 mol de ácido antranílico se disolvió en ácido sulfúrico (96%) a una temperatura de 70-80°C y reaccionó con 0,5-0,6 mol de formaldehído. Después de 2 horas a 70-80°C se enfrió la mezcla de reacción mediante adición de hielo a aproximadamente 0°C y el producto obtenido se tetrazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C.
- 25 2) 2 mol de MSP se suspendió en agua helada, se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C. 2 mol de resorcinol se disolvió en hidróxido de sodio al 50 % en peso. A esto se adicionó a gotas el MPS diazotizado en el transcurso de 30 min a una temperatura por debajo de 10°C, en cuyo caso mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso el valor de pH se mantuvo entre 6 y 8.
- 30 3) La mezcla de reacción obtenida en el paso 1) se adicionó a la mezcla de reacción obtenida en el paso 2). El valor de pH se mantuvo mediante adición de hidróxido de sodio al 10 % en peso entre 3 y 8. Después de terminada la reacción se calentó la solución de reacción a 80°C y se adicionó 2 mol de CuSO<sub>4</sub>. A continuación se concentró la mezcla de reacción obtenida hasta secarla, en cuyo caso se obtuvo el colorante acomplejado.

**Ejemplo 57:**

La reacción se efectuó según el método descrito en el ejemplo 56a con la diferencia que no sucedió una reacción con sales de cobre.

- De una manera análoga a los ejemplos 54 y 56 pueden obtenerse los complejos metálicos de los colorantes de la fórmula general  $Dk^1-N=N-Kk^1-N=N-Tk^1-N=N-Kk^2-N=N-Dk^2$  (colorantes de la fórmula general IV), donde  $Dk^1$  y  $Dk^2$  representan uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A,  $Tk^1$  representa un residuo bivalente derivado de Tk3, Tk4, Tk8 a Tk11, Tk14, Tk16 o Tk19, y  $Kk^1$  y  $Kk^2$ , independientemente uno de otro representan un residuo bivalente derivado Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 o Kk50 o representa un residuo bivalente de las fórmulas II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14.
- 10 De una manera análoga a los ejemplos 55 y 57 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general  $Dk^1-N=NKk^1-N=N-Tk^1-N=N-Kk^2-N=N-Dk^2$  (colorantes de la fórmula general IV), donde  $Dk^1$  y  $Dk^2$  representan uno de los diazocomponentes DK1 a DK83 o representan un residuo derivado de A1 a A12, en cuyo caso al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A,  $Tk^1$  representa un residuo bivalente derivado de Tk1 a Tk20, y  $Kk^1$  y  $Kk^2$  independientemente uno de otro representan un residuo bivalente derivado de Kk2, Kk3, Kk5, Kk49 o Kk50 o representan un residuo bivalente de las fórmulas II-2, II-4, II-6, II-8, II-10, II-12 o II-14.

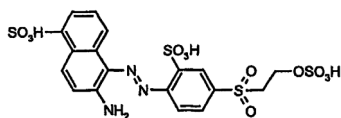
**Ejemplo 58:**



- 1) 1 mol de ácido de Cleve - 7 se disolvió en hidróxido de sodio al 25%. Simultáneamente se suspendió 1 mol de MSP en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la solución del ácido de Cleve-7, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por debajo de 2.
- 2) El producto obtenido en el paso 1) se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación reaccionó con 1 mol de metamina a un valor de pH de 3-8. Después de finalizada la reacción se precipitó el colorante mediante adición de NaCl y se filtró con succión.
- 25 De una manera análoga al ejemplo 58 pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Napht-N=N-Kk (= colorantes de la fórmula general I donde P = Napht, p = 1 y m = 0), donde Napht representa un residuo derivado de DK42 a DK59, Kk representa un residuo derivado de Kk1 a Kk48 o Kk51 a Kk67 y A significa uno de los residuos A1 a A12. Ejemplos de éstos se indican en la tabla 17.

Tabla 17:

Ejemplo No.	A	Napht	Kk
58a	A1	Dk46	Kk5
58b	A1	Dk46	Kk27
58c	A1	Dk44	Kk27

**Ejemplo 59a:**

5 1 mol de ácido de Cleve - 7 se disolvió en hidróxido de sodio al 25%. Simultáneamente 1 mol de MSP se suspendió en agua helada y se diazotizó con nitrito de sodio en exceso y ácido clorhídrico a pH<1 y a una temperatura de 0-5°C y a continuación se adicionó a la solución del ácido de Cleve-7, en cuyo caso el valor de pH se mantuvo por debajo de 2. Después de terminada la reacción la solución de colorante se secó por aspersion.

10 De una manera análoga al ejemplo 59a pueden obtenerse los colorantes de la fórmula general A-N=N-Kk (= colorantes de la fórmula general I donde p = m = 0), donde Kk representa un residuo derivado de Kk1 a Kk48, Kk51 a Kk67 o de DK3, DK4, DK6, DK7, DK11, DK13, DK14, DK15, DK18, DK21 bis DK27, DK29, DK30, DK33, DK36, DK38, DK39, o Dk42 a Dk83 y A significa uno de los residuos A1 a A12. Dependiendo del valor de pH de la reacción, el acoplamiento del residuo A-N=N- puede efectuarse tanto en posición orto hacia el grupo hidroxilo como también en posición orto hacia el grupo amino en Dk42 a Dk57 y en Dk59. Ejemplos de éstos se indican en la tabla 18.

Tabla 18:

Ejemplo No.	A	Napht
59a	A1	DK47
59b	A1	Kk32
59c	A1	DK44
59d	A1	Kk15
59e	A1	DK42
59f	A7	DK42
59g	A7	DK47
59h	A7	Kk46
59i	A7	DK52
59j	A4	DK52
59k	A4	DK47

## Procedimientos de tintura:

- 15 Todos los datos deben entenderse como partes en peso. Todos los datos con respecto a los curtientes, agentes hidrófugos, agentes de impregnación de grasa y adyuvantes se refieren a productos usuales en el comercio (mercancías). Los datos respecto de colorante se refieren a las cantidades enteras de componentes químico-orgánicos de color, opcionalmente sales presentes dependiendo de la producción (sales de síntesis) y acondicionadores de flujo presentes opcionalmente.
- 20 El rendimiento de fijación se determinó cualitativamente por medio de investigación de HPLC y cuantitativamente por medio de investigación espectroscópica de UV-VIS del líquido de inmersión de tinte. Para este propósito se toman muestras de 5 ml después de la tintura (pH <7), después de fijación por 60 min, 120 min, 180 min (pH >7) y de cada líquido de inmersión del agua de lavado y el pH se ajusta a 3 – 4 con 1 ml de solución de ácido fórmico. Las

muestras se investigaron por medio de HPLC para el colorante y sus productos de hidrólisis. La investigación se efectuó en columnas de HPLC Nucleodur C18 Gravity 3 $\mu$ , CC70/2 e Hypersil 120-5 ODS, CC100/2 de la empresa Macherey-Nagel. Como eluentes sirvieron acetonitrilo / búfer (1,6 g de hidrosulfato de tetrabutilamonio, 6 g de hidrofosfato trihidrato dipotásico en 1 L de agua).

- 5 La determinación de la retención del color se efectuó de acuerdo con las siguientes normas reconocidas internacionalmente:

Solidez del color al sudor: de conformidad con Veslic C4260

Solidez del color al lavado: de conformidad con DIN EN ISO 15703

- 10 Solidez del color a la migración: de conformidad con DIN EN ISO 15701, así como frente a 16 h de almacenamiento a 85 °C en una humedad de 95 % en condiciones de otra manera análogas a las de DIN EN ISO 15701

Solidez del color al frote: de conformidad con DIN EN ISO 105 - X12 (crockmeter, fricción con tejido de algodón) así como de conformidad con DIN EN ISO 11640 (Ves- lic, frote con fieltro)

Maeser: de conformidad con ASTM D 2099

Penetrómetro: de conformidad con DIN EN ISO 5403

- 15 Permeabilidad al vapor de agua: de conformidad con DIN EN ISO 14268

Resistencia a flexión prolongada: de conformidad con DIN EN ISO 5402

Ensayo de desgarre de costuras: de conformidad con DIN 5331

Ensayo de propagación de desgarre: de conformidad con DIN EN ISO 3377

Resistencia a ruptura: de conformidad con DIN EN ISO 3376

- 20 Procedimiento de tintura 1:

- a) Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res tinturado orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 mm se lavó a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 2d durante 60 minutos a pH 4,4 y 30°C. Adicionando a porciones 100 partes solución de soda al 15 % en peso, para fijar el colorante el valor de pH entre 10,0 y 10,2 se mantuvo batanando a 40°C durante 60 minutos. A continuación siguió una operación de lavado de 10 minutos 6 veces en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó un pH de 4,7.
- 25

- b) El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua, 2 partes de curtiembre polimérico y 2 partes de un licor de impregnación de grasa de base natural por 30 minutos a 35°C. A continuación se adicionaron al líquido de inmersión 15 partes de un curtiembre sintético líquido, 6 partes de curtiembre polimérico, 10 partes de Tara (curtiembre vegetal) y se batanó 120 minutos. A continuación el cuero se impregnó de grasa en el mismo líquido de inmersión con 8 partes de un líquido de impregnación de grasa a base de aceite de pescado y 2 partes de un líquido de impregnación de grasa a base de lecitina batanando por 2 horas a 35 °C. Finalmente se acidificó con 2 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,6 y se batanó dos veces por 10 minutos y una vez por 30 minutos. El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa se lavó además con agua fría a 15°C durante 10 minutos y a continuación se extendió estirado, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se pone en estacas y se tensiona.
- 30
- 35

Se obtuvo un cuero rojo de color profundo, brillante, que tiene excelente solidez del color al lavado, sudor, frote y migración.

- 40 Procedimiento de tintura 2 :

- a) Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido orgánicamente de manera usual de un grosor de rebajo de 1,1 mm se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó

5 con 150 partes de agua, 2 partes de agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 2a por 60 minutos a pH 4,4 y 30°C. Para fijar el colorante, adicionando a porciones 15 partes de soda sólida, se mantuvo el valor de pH en 10,0 batanando a 40°C durante 60 minutos. A continuación siguió una operación de lavado de 10 minutos, 4 veces en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,7. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 en el literal b).

Se obtuvo un cuero rojo de color profundo, brillante, que tiene excelente solidez de color al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 3:

10 a) Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo 1,1 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 24 por 60 minutos a pH 4,4 y 30°C. Para fijar el colorante, adicionando a porciones 100 partes de solución de soda al 15 % en peso, batanando a 50°C durante 60 minutos se mantuvo el valor de pH a 10,0. A continuación tuvo lugar 4 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajusta a un pH de 4,7. A continuación se procedió tal como en el procedimiento de tintura 1 en el literal b).

Se obtuvo un cuero rojo, con profundidad de color, brillante, el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 4:

20 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 58a por 60 minutos a pH 4,4 y 30°C. Para fijar el colorante, adicionando a porciones 100 partes de solución de soda al 15 % en peso batanando a 40°C durante 90 minutos se mantuvo el valor de pH a 10,0. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,7. A continuación se procedió tal como en el procedimiento de tintura 1 en el literal b).

Se obtuvo un cuero rojo, con profundidad de color, brillante, el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

30 Procedimiento de tintura 5:

35 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 58b por 60 minutos a pH 4,4 y 30°C. Para fijar el colorante, adicionando a porciones 100 partes de solución de soda al 15 % en peso, batanando a 40°C durante 60 minutos se mantuvo el valor de pH a 10,0. Simultáneamente, con la adición de solución de soda se adicionaron en 3 porciones en total 15 partes de sal de Glauber. A continuación tuvo lugar 5 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,7. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 en el literal b).

40 Se obtuvo un cuero rojo, con profundidad de color, brillante, el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 6:

45 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 59a por 60 minutos a pH 4,1 y 30°C. Para fijar el colorante, adicionando a porciones 100 partes de un búfer de bórax, batanando a 40°C durante 180 minutos se mantuvo el pH en el rango de 7,9 y 9,0. A continuación tuvo lugar 5 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,6 partes de ácido

fórmico se ajustó a un pH de 4,3. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

Se obtuvo un cuero rojo, con profundidad de color, brillante, el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración

5 Procedimiento de tintura 7:

10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 59e por 60 minutos a pH 4,1 y 30°C. Mediante adición de una sola vez de 30 partes de una solución de soda al 15 % en peso se mantuvo batanando a 40°C el pH en el rango de 9,4 - 9,9 para fijar el colorante durante 180 minutos. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,5. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

15 Se obtuvo un cuero rojo, con profundidad de color, brillante, el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 8:

20 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua: Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 2b por 60 minutos a pH 4,1 y 30°C. Para fijar el colorante, adicionando a porciones 100 partes de un búfer de bórax, batanando a 40°C durante 180 minutos se mantuvo el pH en el rango de 8,0 y 9,0. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,5. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

25 Se obtuvo un cuero azul de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 9:

30 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1.0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 2k por 30 minutos a pH 4,2 y 30°C. Mediante adición de una vez de 30 partes de una solución de soda al 15 % en peso se mantuvo batanando a 40°C el pH en el rango de 9,4 - 9,9 para fijar el colorante durante 180 minutos. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,8. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

35 Se obtuvo un cuero azul de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 10:

40 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 100 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 11a por 30 minutos a pH 4,2 y 30°C. Para fijar el colorante, adicionando a porciones 20 partes de una solución de soda al 15 % en peso batanando a 40°C durante 180 minutos se mantuvo el pH en el rango de 8,6 - 9,3. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,8. A continuación se procedió tal como en el procedimiento de tintura 1 literal b).

45 Se obtuvo un cuero de color bordeaux profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.



Procedimiento de tintura 11:

5 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 12ae por 45 minutos a pH 4,3 y 30°C. Para fijar el colorante, adicionando a porciones 40 partes de una solución de bicarbonato de sodio al 7%, batanando a 40°C durante 240 minutos, el pH se mantuvo en el rango de 7,3 - 8,2. A continuación tuvo lugar 6 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,2 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 3,9. A continuación se procedió tal como en el procedimiento de tintura 1 literal b).

10 Se obtuvo un cuero azul de color profundo, brillante, el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 12:

15 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 13c por 30 minutos a pH 4,1 y 30°C. Para fijar, adicionando a porciones 40 partes de una solución de carbonato de sodio al 7 %, se ajustó el pH a 7,9 - 8,1 y se batanó durante 60 minutos, a continuación en tres porciones se adicionaron 15 partes de sal de Glauber y se batanó por otros 120 minutos a pH 8,1 - 9,0. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 3,8. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

20 Se obtuvo un cuero verde oscuro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 13:

25 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 12n por 45 minutos a pH 4,2 y 30°C. Para la fijar, adicionando a porciones 20 partes de una solución de soda al 15 % en peso, se ajustó el pH entre 8,4 - 9,2 y se batanó durante 120 minutos. A continuación tuvo lugar 2 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,1 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 3,9. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

30 Se obtuvo un cuero negro el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor y a la migración.

Procedimiento de tintura 14:

35 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 5 partes de colorante del ejemplo 13i por 60 minutos a pH 4,2 y 30°C. Adicionando a porciones 21 partes de una solución de soda al 15 % en peso para la fijación, se ajustó el pH entre 8,8 - 9,3 y se batanó durante 180 minutos. A continuación tuvo lugar 6 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó un pH de 4,5. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

40 Se obtuvo un cuero verde oscuro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 15:

45 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua y 5 partes de colorante del ejemplo 59e por 60 minutos a pH 4,1 y 30°C. Mediante adición a porciones de 21 partes de una solución de soda al 15 % en peso para la fijación se ajustó el pH entre 8,8 - 9,3 y se

batanó durante 180 minutos. A continuación tuvo lugar 6 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,5. A continuación se procedió tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

5 Se obtuvo un cuero rojo de color profundo, brillante, el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 16:

10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido con cromo de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 0,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. El líquido de desacidificación tuvo entonces un valor de pH de 5,0. Después se lavó el cuero con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C. El cuero neutralizado de esta manera se recurrió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un colorante polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación, el líquido de inmersión se mezcló con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo de batán de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por otros 60 minutos. Finalmente, se acidificó con ácido fórmico de 0,5 % hasta pH 4,0 y se batanó una vez por 10 minutos y una vez por 30 minutos.

20 En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante, 5 partes de colorante del ejemplo 59f y 0,2 partes de bicarbonato de sodio se tinturó durante 90 minutos a pH 4,8 y 35°C. Mediante adición de 40 partes de una solución de soda al 15 % en peso para la fijación se ajustó el pH entre 9,0 - 9,3 y durante 180 minutos se batanó a 40°C. A continuación tuvo lugar 6 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó un pH de 4,5.

25 En un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina el cuero se impregno de grasa bataneando por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes de ácido fórmico concentrado hasta pH 3,5 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se lavó además con agua fría a 15 °C por 10 minutos y a continuación se extendió estirado, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

30 Se obtuvo un cuero rojo de color profundo, brillante, el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 17:

35 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. Después, el líquido de desacidificación tenía un valor de pH de 6,3. A continuación se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.

40 En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 5 partes de colorante del ejemplo 35g se tinturó por 60 minutos a pH 5,6 y 30°C. Adicionando a porciones 13 partes de una solución de soda al 15 % en peso se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 8,5 - 9,1 y se batanó por 180 minutos a 40°C. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,5 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,8. El cuero tinturado de esta manera se recurrió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 Partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por 60 minutos. Finalmente se acidificó con 0,5 partes de ácido fórmico a un pH 4,4 y se batanó una vez 10 minutos y una vez 30 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 100 partes de agua el cuero se impregnó de grasa en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina, bataneando 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó 1,5 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,5 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa

se lavó además con agua fría a 15 °C por 10 minutos y a continuación se extendió estirado, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

Se obtuvo un cuero marrón de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

#### 5 Procedimiento de tintura 18:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 parte de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. Después, el líquido de desacidificación presentó un valor de pH de 6,5. A continuación se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.

En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 5 partes de colorante del ejemplo 35h se tinturó por 45 minutos a pH 5,9 y 30°C. Adicionando a porciones 15 partes de una solución de soda al 15 % en peso se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 8,8 - 9,6 y se batanó 120 minutos a 50°C. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico se ajustó un pH de 5,1.

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó otros 60 minutos. Finalmente se acidificó con 1,0 parte de ácido fórmico a pH 4,1 y se batanó una vez por 10 minutos y una vez por 30 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 200 partes de agua el cuero se impregnó de grasa en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina batanando 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,3 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se lavó además con agua fría a 15 °C por 10 minutos y a continuación se extendió estirado, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

Se obtuvo un cuero marrón oscuro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

#### 30 Procedimiento de tintura 19:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. El líquido de desacidificación presentó entonces un valor de pH de 6,6. Después se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.

En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 5 partes de colorante del ejemplo 12a se tinturó por 60 minutos a pH 6,0 y 30°C. Adicionando a porciones 18 partes de una solución de soda al 15 % en peso se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 8,8 - 9,8. A continuación se batanó por 120 minutos a 50°C. A continuación tuvo lugar 2 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 5,0.

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación el líquido de inmersión se mezcló con 2 partes de un agente de impregnación hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se abatanó por otros 60 minutos. Finalmente se acidificó con 1,0 parte de ácido fórmico a pH 4,1 y se batanó una vez por 10 minutos, una vez 30 y dos veces 20 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 200 partes de agua el cuero se impregnó de grasa en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina batanando por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,4 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se enjuagó con agua fría a 15 °C por 10

minutos y a continuación se extendió estirado, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

Se obtuvo un cuero negro el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 20:

- 5 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido de manera usual de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. Después el líquido de desadificación mostró un valor de pH de 6,4. A continuación se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.

- 15 En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 4,25 partes de colorante del ejemplo 17h se tinturó por 90 minutos a pH 5,7 y 30°C. Adicionando a porciones 16 partes de una solución de soda al 15 % en peso se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 8,6 - 9,3 y se batanó por 180 minutos a 50°C. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,7.

- 20 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por otros 60 minutos. Finalmente se acidificó con 0,5 partes de ácido fórmico a pH 4,7 y se batanó una vez por 10 minutos y una vez por 30 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 200 partes de agua a 40°C el cuero se impregnó de grasa en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina batanado por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes ácido fórmico concentrado a pH 3,7 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se enjuagó además con agua fría a 15 °C por 10 minutos y a continuación se extendió estirado, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

Se obtuvo un cuero negro el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 21:

- 30 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual de un grosor de rebajo de 1,8 mm se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. Después el valor de pH del líquido de desadificación fue de 6,4. A continuación se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.

- 40 En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 10 partes de colorante del ejemplo 25 se tinturó por 45 minutos a pH 5,4 y 30°C. Adicionando a porciones 20 partes de una solución de soda al 15 % en peso se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 8,4 - 9,1 y se batanó por 120 minutos a 50°C. A continuación tuvo lugar 2 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,6.

- 45 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por otros 60 minutos. Finalmente se acidificó con 0,5 partes de ácido fórmico a pH 4,7 y se batanó una vez 10 minutos y una vez 30 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 200 partes de agua a 40°C se impregnó de grasa el cuero en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina batanado por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,7 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se enjuagó además con agua fría a 15 °C por 15 minutos y a

continuación se extendió estirado, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración .

5 Procedimiento de tintura 22:

10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con un líquido de inmersión de 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 10 partes de colorante del ejemplo 32 por 60 minutos a pH 4,3 y 30°C. Adicionando a porciones 27 partes de una solución de soda al 15 % en peso a 40°C en el líquido de inmersión se mantuvo un valor de pH en el rango de 8,7 y 9,3 y por 180 minutos batanando. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,2. Los trabajos de recurtición /impregnación con grasa/mecánicos se realizan tal como en el procedimiento de tintura 1 literal b).

15 Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 23:

20 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con un líquido de inmersión de 150 partes de agua, y 10 partes de colorante del ejemplo 40b por 60 minutos a pH 4,3 y 30°C. Adicionando a porciones 27 partes de una solución de soda al 15 % en peso a 40°C en el líquido de inmersión se ajustó un valor de pH en el rango de 8,7 y 9,3 para fijar el colorante y se mantuvo durante 180 minutos batanando. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 0,7 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,3. La recurtición/impregnación de grasa/trabajos mecánicos se realizaron tal como en el procedimiento de tintura 1 literal b).

25 Se obtuvo un cuero marrón de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 24:

30 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. Después, el líquido de desacidificación presentó un valor de pH de 6,4. A continuación se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.

35 En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 4,25 partes de colorante del ejemplo 42g se tinturó por 60 minutos a pH 6,1 y 30°C. Adicionando a porciones 23 partes de una solución de soda al 15 % en peso en el líquido de inmersión se ajustó a un valor de pH entre 8,7 - 9,5 y se batanó durante 180 minutos a 50°C. A continuación tuvo lugar 4 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 parte de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,3.

40 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por otros 60 minutos. Finalmente se acidificó con 2,0 partes de ácido fórmico a pH 3,8 y se batanó una vez por 10 minutos y tres veces por 30 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 200 partes de agua a 40°C se impregnó de grasa el cuero en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina batanando por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,3 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se enjuagó además con agua fría a 15 °C por

15 minutos y a continuación se recortaron las esquinas, se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

Se obtuvo un cuero marrón de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

5 Procedimiento de tintura 25:

10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con un líquido de inmersión de 150 partes de agua y 4,25 partes de colorante del ejemplo 43a por 60 minutos a pH 4,2 y 30°C. Adicionando a porciones 30 partes de una solución de soda al 15 % en peso a 40°C en el líquido de inmersión se ajustó a un valor de pH en el rango de 8,5 y 9,4 y se mantuvo durante 180 minutos batanando. A continuación tuvo lugar 2 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,4 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,0. La recurtición/impregnación de grasa/trabajos mecánicos se realizaron tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

15 Se obtuvo un cuero marrón de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 26:

20 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 parte de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. El líquido de desadifricación presentó entonces un valor de pH de 6,2. Después se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.

25 En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 11,5 partes de colorante del ejemplo 1 c se tinturó por 60 minutos a pH 5,3 y 30°C. Adicionando a porciones 28 partes de una solución de soda al 15 % en peso en el líquido de inmersión se ajustó a un valor de pH entre 8,8 - 9,3 y se batanó durante 180 minutos a 50°C. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 parte de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,5.

30 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por otros 60 minutos. Finalmente se acidificó con 2,0 partes de ácido fórmico a pH 3,8 y se batanó una vez 10 minutos y tres veces 30 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 200 partes de agua a 40°C el cuero se impregnó de grasa en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina batanando por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes de ácido fórmico concentrado a pH 4,0 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se lavó además con agua fría a 15 °C por 15 minutos y a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

40 Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 27:

45 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. Después el líquido de desadifricación tenía un valor de pH de 6,2. A continuación se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.

En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 14,3 partes de colorante del ejemplo-6c se tinturó por 60 minutos a pH 5,3 y 30°C. Adicionando a porciones 28 partes de una solución de soda al 15 % en peso en el líquido de inmersión se ajustó un valor de pH entre 8,7 - 9,3 y se batanó durante 180 minutos a 50°C. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 parte de ácido fórmico se ajustó un pH de 4,6.

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por otros 60 minutos. Finalmente se acidificó con 1,8 partes de ácido fórmico a pH 4,0 y se batanó una vez 10 minutos y tres veces 30 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 200 partes de agua a 40°C el cuero se impregnó de grasa en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina batanando por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,3 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se lavó además con agua fría a 15 °C por 15 minutos y a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

20 Procedimiento de tintura 28:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con un líquido de inmersión de 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 11,5 partes de colorante del ejemplo 6d por 60 minutos a pH 4,3 y 30°C. Adicionando a porciones 30 partes de una solución de soda al 15 % en peso a 40°C se mantuvo el valor de pH por 180 minutos batanando en el rango de 8,8 y 9,2. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 parte de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,4. La recurtición/impregnación de grasa/trabajos mecánicos se realizan tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

30 Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 29:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 14,3 partes de colorante del ejemplo 9f por 60 minutos a pH 4,3 y 30°C. Adicionando a porciones 30 partes de una solución de soda al 15 % en peso a 40°C se mantuvo el pH del líquido de inmersión por 180 minutos batanando en el rango de 8,7 y 9,2. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 parte de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,5. La recurtición/impregnación de grasa/trabajos mecánicos se realizaron tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

40 Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 30:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido de la manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con un líquido de inmersión de 150 partes de agua y 11,5 partes de colorante del ejemplo 1f por 60 minutos a pH 4,3 y 30°C. Adicionando a porciones 30 partes de una solución de soda al 15 % en peso a 40°C se mantuvo el valor de pH del líquido de inmersión para fijar el colorante por 180 minutos batanando en el rango de 8,8 y 9,4. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 parte de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,6. La recurtición/impregnación de grasa/trabajos mecánicos se realizaron tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 31:

- 5 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido orgánicamente de manera usual de un grosor de rebajo de 1,0 mm se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tintó con un líquido de inmersión de 150 partes de agua y 14,3 partes de colorante del ejemplo 12q por 60 minutos a pH 4,3 y 30°C. Adicionando a porciones 30 partes de una solución de soda al 15 % en peso a 40°C para fijar el colorante se mantuvo el valor de pH del líquido de inmersión por 180 minutos batanando en el rango de 8,6 y 9,3. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,6. La recurtición/impregnación de grasa/trabajos mecánicos se realizaron tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

Procedimiento de tintura 32:

- 15 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después en el nuevo líquido de inmersión de 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 8 partes de colorante del ejemplo 12s el pH se ajustó inmediatamente adicionando a porciones 30 partes de una solución de soda al 15 % en peso a > 8,5 y se mantuvo batanando por 220 minutos a 40°C en el rango de 8,7 y 9,2 para fijar el colorante. A continuación tuvo lugar 3 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 parte de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,5. La recurtición/impregnación de grasa/trabajos mecánicos se realizaron tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).

Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

- 25 Procedimiento de tintura 33:

- 30 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. Después el líquido de desadificación tuvo un valor de pH de 6,4. A continuación se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.

- 35 En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 8 partes de colorante del ejemplo 12t adicionando a porciones 23 partes de una solución de soda al 15 % en peso se ajustó inmediatamente el pH a >8,5 y para fijar el colorante se mantuvo por 240 minutos a 50°C batanando entre 8,7 - 9,5. A continuación tuvo lugar 4 veces una operación de lavado de 10 minutos en 200 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,1 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,2.

- 40 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por otros 60 minutos. Finalmente se acidificó con 2,0 partes de ácido fórmico a pH 3,8 y se batanó una vez 10 minutos y tres veces 30 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 200 partes de agua a 40°C el cuero se impregnó de grasa en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina batanando por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,3 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se lavó además con agua fría a 15 °C por 15 minutos y a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

- 50 Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.



## Procedimiento de tintura 34:

- Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 mm, se lavó por 20 minutos a 30 °C en un tonel lleno con 200 partes de agua. Después se tinturó con un líquido de inmersión de 150 partes de agua, 2 partes de un agente dispersante y 7 partes de colorante del ejemplo 12u por 60 minutos a pH 4,3 y 30°C. Adicionando a porciones 30 partes de una solución de soda al 15 % en peso a 40°C para fijar el colorante se mantuvo el valor de pH del líquido de inmersión durante 200 minutos batanando en el rango de 8,7 y 9,2. Después de un cambio de líquido de inmersión, mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,5. La recurtición/impregnación de grasa/trabajos mecánicos se realizaron tal como se describe en el procedimiento de tintura 1 literal b).
- 10 Se obtuvo un cuero negro de color profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

## Procedimiento de tintura 35:

- Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido en cromo de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 200 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio, 1,5 partes de bicarbonato de sodio y 1 parte de un agente dispersante por 120 minutos a 35°C. Después, el líquido de desacidificación tenía un valor de pH de 6,4. A continuación se lavó con 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C.
- 20 En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 7 partes de colorante del ejemplo 13n se tinturó por 60 minutos a pH 6,3 y 30°C. Adicionando a porciones 23 partes de una solución de soda al 15 % en peso para la fijación, se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 8,7 - 9,5 y se batanó durante 210 minutos a 50°C. Después del cambio de líquido de inmersión mediante adición de 200 partes de agua y 1,0 partes de ácido fórmico se ajustó a un pH de 4,3.
- 25 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 30 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por otros 60. Finalmente se acidificó con 2,0 partes de ácido fórmico a pH 3,8 y se batanó una vez 10 minutos y tres veces 30 minutos. Después de una operación de lavado de 10 minutos con 200 partes de agua a 40°C se impregnó de grasa el cuero en un nuevo líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 4,5 partes de un líquido mixto ( base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético), 0,5 partes de un líquido a base de lanolina batanado por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,5 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,3 y se batanó por 40 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se enjuagó además con agua fría a 15 °C por 15 minutos y a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.
- 30
- 35

## Procedimiento de tintura 36:

- Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido, de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un tonel lleno con 300 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se neutralizó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de acetato de sodio y 2,2 partes de bicarbonato de sodio por 120 minutos a 40°C. El líquido de desacidificación tenía entonces un valor de pH de 7,2. Al líquido de desacidificación se adicionaron 10,5 partes de colorante 12bj y se tinturó por 30 minutos a pH 6,9 y 40°C. Adicionando a porciones 8 partes de soda se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,7 y se batanó por 75 minutos a 40°C. A continuación tuvo lugar 2 veces una operación de lavado de 20 minutos en 300 partes de agua a 40°C. Mediante adición de 200 partes de agua y 1,2 partes de ácido fórmico se ajustó un pH de 3,9.
- 40
- 45
- El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 2 partes de un curtiente polimérico por 30 minutos a 30°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con 2 partes de un agente de impregnación de grasa hidrófugo. Después de un tiempo para batanar de otros 30 minutos se adicionaron 5 partes de un curtiente de sulfona y 4 partes de un curtiente de resina y se batanó por otros 60 minutos. Al líquido de inmersión de recurtición se adicionaron 4,5 partes de un líquido mixto (a base de aceite sulfitado de pescado y aceite sintético) y 0,5 partes de un líquido a base de lanolina y el cuero se impregnó de grasa batanando por 40 minutos a 55°C. A continuación se acidificó con 1,6 partes de ácido fórmico concentrado a pH 3,6 y se batanó por 45 minutos. El cuero tinturado e impregnado de grasa se lavó además con 300 partes de agua fría a
- 50

20°C por 10 minutos y a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío por 1,5 minutos a 70°C, se secó colgado por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se tensionó.

Se obtuvo un cuero de color negro profundo el cual tiene excelente solidez al lavado, al sudor, al frote y a la migración.

5 De manera análoga se realizaron las tinturas indicadas en la tabla 19:

Tabla 19

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
1a	4	5	negro
1b	11	7	negro
1b	26	14,1	negro
1c	4	6,7	negro
1d	19	11,3	negro
1e	30	6,4	negro
1f	19	9,5	negro
2a	35	7,9	negro
2b	5	4,7	azul
2c	6	5,8	azul
2d	9	18,6	negro
2e	25	14,6	azul
2f	12	12,4	azul
2g	34	12,0	Violeta
2h	35	7,9	azul
2i	26	18,6	azul
2j	4	14,6	azul
2k	19	12,4	azul
3	30	12,0	violeta
4a	31	6,3	marrón oscuro
5a	34	7,8	marrón
6a	9	17,4	azul
6b	1	5,2	negro
6b	16	8,3	negro
6c	15	8,8	negro
6d	13	8,9	negro
6d	17	12,0	negro
6e	9	17,4	azul

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
6f	9	17,4	azul
6g	9	17,4	azul
6h	9	17,4	negro
7	18	6,7	azul
8	21	9,2	azul
9a	2	17,1	negro
9b	17	11,4	negro
9c	14	9,5	negro
9c	22	16,7	negro
9d	33	15,4	marrón
9e	33	15,4	negro
9f	34	4,9	negro
9g	2	17,1	negro
9h	14	9,5	negro
10	24	7,9	azul
11a	27	12,0	bordeaux
11b	21	10,2	bordeaux

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12a	3	2,3	negro
	28	8,4	negro
	34	17,9	negro
	21	10,0	negro
12b	5	2,4	negro
	23	8,4	negro
	32	16,9	negro
	18	4,7	negro
	27	10,5	negro
	33	18,7	negro
12c	6 16	9,8 9,8	verde oscuro verde oscuro
12d	1 29	18,1 4,6	verde oscuro verde oscuro
12e	20	3,3	verde oscuro
12f	35	11,7	verde oscuro
12g	7	15,4	verde oscuro
12h	8	5,0	verde
	24	5,2	verde
12i	7	2,7	verde oscuro verde oscuro verde oscuro
	7	15,4	
	17	5,1	
12j	4	2,7	negro
	10	15,4	negro
	31	5,1	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12k	12	10,0	negro
	19	10,0	negro
12l	15	15,1	verde
12m	26	8,8	negro
12n	15	15,1	negro
12o	26	8,8	verde oscuro
12p	13	6,5	negro
12q	14	8,3	negro
12r	22	15,1	negro
12s	1	8,3	negro
12t	3	12,0	negro
12u	11	3,8	negro
12v	22	4,7	negro
12z	33	9,0	verde oscuro
12aa	13	7,6	azul oscuro
12ab	6	6,2	azul oscuro
12ac	2	7,9	azul oscuro
12ad	7	5,3	azul oscuro
12ae	9	8,8	azul
12af	8	7,4	negro
12ag	4	7,9	negro
12ah	14	8,8	negro
12ai	5	10,1	negro
12aj	23	5,9	negro
12ak	17	14,3	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12al	31	13,2	negro
12am	1	19,3	negro
12an	4	1,8	negro
12ao	11	5,7	verde
12ap	28	3,8	verde
12aq	20	6,4	verde
12ar	13	12,5	negro
12as	26	10,5	negro
12at	35	7,7	negro
	7	10,2	negro
	19	14,3	negro
	36	3,5	negro
12au	15	4,6	negro
12av	16	2,3	negro
12aw	6	3,1	verde
12ax	34	8,6	negro
12ay	18	17,3	negro
12az	31	2,8	negro
12ba	8	5,1	negro
12bb	10	6,2	negro
12bc	33	11,3	negro
12bd	1	7,1	verde oscuro
12be	25	13,7	verde oscuro
12bf	29	18,1	verde oscuro
12bg	21	4,4	verde oscuro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12bh	12	3,5	verde oscuro
12bi	17	6,2	verde
12bj	2	2,1	negro
12bk	23	3,6	verde
12bl	30	5,2	negro
12bm	27	8,9	negro
12bn	14	5,6	verde
12bo	32	3,1	verde
12bp	22	14,5	verde
12bq	24	9,6	negro
12br	9	5,4	negro
12bs	7	7,5	negro
12bt	5	2,9	negro
12bu	3	9,8	negro
12bv	19	4,9	negro
12bw	8	1,8	negro
12bx	10	5,7	negro
12by	33	3,8	azul
12bz	1	6,4	azul
12ca	25	12,5	azul
12cb	29	10,5	azul
12cc	21	7,7	azul
12cd	12	4,6	azul
12ce	17	2,3	azul
12cf	2	3,1	azul

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12cg	23	8,6	azul
12ch	30	17,3	azul
12ci	27	2,8	azul
12cj	14	5,1	azul
12ck	32	6,2	azul
12cl	22	12,5	azul
12cm	24	10,5	azul
12cn	9	7,7	azul
12co	7	4,6	azul
12cp	5	2,3	azul
12cq	3	3,1	azul
12cr	19	8,6	azul
12cs	35	17,3	azul
12ct	15	2,8	azul
12cu	16	5,1	azul
12cv	6	6,2	azul
12cw	34	11,3	bau
12cx	18	7,1	azul
12cy	31	13,7	azul
12cz	4	18,1	azul
12da	11	4,4	azul
12db	28	3,5	azul
12dc	20	6,2	azul
12dd	13	2,1	azul
12de	26	3,6	verde



(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12df	35	5,2	verde
12dg	15	8,9	negro
12dh	16	5,6	negro
12di	6	3,1	negro
12dj	25	14,5	negro
12dk	29	9,6	negro
12dl	21	5,4	verde
12dm	12	7,5	verde
12dn	17	2,9	verde
12do	2	9,8	negro
12dp	23	4,9	negro
12dq	30	1,8	negro
12dr	27	5,7	negro
12ds	14	3,8	negro
12dt	32	6,4	negro
12du	22	12,5	negro
12dv	24	10,5	negro
12dw	9	7,7	azul
12dx	7	4,6	azul
12dy	5	2,3	azul
12dz	3	3,1	azul
12ea	19	8,6	azul
12eb	35	17,3	azul
12ec	15	2,8	azul
12ed	16	5,1	azul

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12ee	6	6,2	azul
12ef	14	5,6	azul
12eg	32	3,1	azul
12eh	22	14,5	azul
12ei	24	9,6	azul
12ej	9	5,4	azul
12ek	7	7,5	azul
12el	5	2,9	azul
12em	3	1,8	azul
12en	19	5,7	azul
12eo	35	3,8	azul
12ep	15	6,4	azul
12eq	16	12,5	azul
12er	6	10,5	azul
12es	34	7,7	azul
12et	18	4,6	azul
12eu	31	2,3	azul
12ev	4	3,1	azul
12ew	11	8,6	azul
12ex	28	17,3	azul
12ey	20	2,8	azul
12ez	13	5,1	azul
12fa	15	6,2	azul
12fb	16	11,3	azul
12fc	6	7,1	azul

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12fd	14	13,7	azul
12fe	32	18,1	azul
12ff	22	7,7	azul
12fg	24	4,6	verde
12fh	9	2,3	verde
12fi	7	3,1	negro
12fj	5	8,6	negro
12fk	3	17,3	negro
12fl	19	2,8	negro
12fm	34	5,1	negro
12fn	18	6,2	verde
12fo	31	5,6	verde
12fp	4	3,1	verde
12fq	11	14,5	negro
12fr	28	9,6	negro
12fs	20	5,4	negro
12ft	13	8,2	negro
12fu	15	1,9	negro
12fv	16	2,6	negro
12fw	6	14,3	negro
12fx	5	6,7	negro
12fy	1	5,9	azul
12fz	14	3,2	azul
12ga	36	4,6	azul
12gb	15	17,9	azul

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12gc	27	6,8	azul
12gd	4	2,4	azul
12ge	20	10,1	negro
12gf.	9	6,6	negro
12gg	3	7,5	negro
12gh	33	3,5	negro
12gi	15	11,2	negro
12gj	7	8,6	negro
12gk	11	3,6	azul
12gl	2	19	azul
12gm	4	10,9	azul
12gn	8	5,6	azul
12go	15	6,1	azul
12gp	16	4,8	azul
12gq	7	3,1	negro
12gr	13	9,9	negro
12gs	21	12,6	negro
12t	30	13,5	negro
12gu	36	14,8	negro
12gv	25	2,8	negro
12gw	15	15,1	negro
	29	4,8	negro
12gz	26	8,8	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12ha	15	15,1	negro
	8	5,5	negro
12hb	26	8,8	negro
	11	6,1	negro
12hc	13	6,5	negro
	24	11,2	negro
12hd	14	8,3	negro
	35	4,1	negro
12he	22	15,1	negro
	16	7,5	negro
12hf	1	8,3	negro
	33	4,6	negro
12hh	3	12,0	negro
	27	6,1	negro
12hi	11	3,8	negro
12hj	22	4,7	negro
12hk	33	9,0	negro
12hl	13	7,6	negro
12hm	6	6,2	negro
12hn	2	7,9	negro
12ho	7	5,3	negro
12hp	9	8,8	negro
12hq	8	7,4	negro
12hr	4	7,9	negro
12hs	14	8,8	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
12ht	5	10,1	azul
12hu	23	5,9	azul
12hv	17	14,3	azul
12hw	31	13,2	negro
13a	2	2,3	negro
	6	8,4	negro
	11	17,9	negro
	17	10,0	negro
13b	9	2,4	negro
	25	8,4	negro
	21	4,7	negro
	21	10,5	negro
	21	18,7	negro
13c	25	11,0	verde oscuro
13d	17	10,8	verde oscuro
13e	30	17,0	verde oscuro
13f	34	11,5	verde oscuro
13g	7	11,2	verde oscuro
13h	3	8,4	negro
	24	8,4	negro
13i	16	8,4	verde oscuro
13j	27	11,4	negro
13k	10	6,6	negro
	10	13,2	negro
131	12	15,1	verde

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13m	15	8,8	negro
13n	15	8,8	negro
13o	1	8,2	verde oscuro
13p	19	2,9	negro
13q	21	4,5	negro
13r	4	6,7	negro
13s	20	15,0	negro
13t	5	4,6	negro
13u	17	6,7	negro
13v	19	8,2	negro
13z	8	2,9	verde oscuro
13aa	9	4,5	azul oscuro
13ab	10	6,7	azul oscuro
13ac	11	7,7	azul oscuro
13ad	18	9,1	azul oscuro
13ae	16	8,3	azul
13af	14	5,9	negro
13ag	15	11,0	negro
13ah	14	8,8	negro
13ai	6	10,9	negro
13aj	7	11,1	azul oscuro
13ak	15	9,7	azul oscuro
13al	12	8,4	verde oscuro
13am	13	7,6	negro
13an	23	5,9	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13ao	17	14,3	negro
13ap	31	13,2	negro
13aq	1	19,3	negro
13ar	4	1,8	negro
13as	11	5,7	verde
13at	28	3,8	verde
13au	20	6,4	verde
13av	13	12,5	negro
13aw	26	10,5	negro
13ax	35	7,7	negro
13ay	15	4,6	negro
13az	16	2,3	negro
13ba	6	3,1	negro
13bb	34	8,6	negro
13bc	18	17,3	negro
13bd	31	2,8	negro
13be	8	5,1	negro
13bf	10	6,2	negro
13bg	33	11,3	negro
13bh	1	7,1	verde oscuro
13bi	25	13,7	verde oscuro
13bj	29	18,1	verde oscuro
13bk	21	4,4	verde oscuro
13bt	12	3,5	verde oscuro
13bm	17	6,2	verde oscuro



(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13bn	2	2,1	negro
13bo	23	3,6	verde oscuro
13bp	30	5,2	verde
13bq	27	8,9	negro
13br	14	5,6	verde
13bs	32	3,1	verde
13bt	22	14,5	verde
13bu	24	9,6	negro
13bv	9	5,4	negro
13bw	7	7,5	negro
13bx	5	2,9	negro
13by	3	9,8	negro
13bz	19	4,9	negro
13ca	8	1,8	negro
13cb	10	5,7	negro
13cc	33	3,8	azul
13cd	1	6,4	azul
13ce	25	12,5	azul
13cf	29	10,5	azul
13cg	21	7,7	azul
13ch	12	4,6	azul
13ci	17	2,3	azul
13cj	2	3,1	azul
13ck	23	8,6	azul
13cl	30	17,3	azul

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13cm	27	2,8	azul
13cn	14	5,1	azul
13co	32	6,2	azul
13cp	22	12,5	azul
13cq	24	10,5	azul
13cr	9	7,7	azul
13cs	7	4,6	azul
13ct	5	2,3	azul
13cu	3	3,1	azul
13cv	19	8,6	azul
13cw	35	17,3	azul
13cx	15	2,8	azul
13cy	16	5,1	azul
13cz	6	6,2	azul
13da	34	11,3	azul
13db	18	7,1	azul
13dc	31	13,7	azul
13dd	4	18,1	azul
13de	11	4,4	azul
13df	28	3,5	azul
13dg	20	6,2	azul
13dh	13	2,1	verde
13di	26	3,6	verde
13dj	35	5,2	negro
13dk	15	8,9	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13dl	16	5,6	negro
13dm	6	3,1	negro
13dn	25	14,5	negro
13do	29	9,6	verde
13dp	21	5,4	verde
13dq	12	7,5	verde
13dr	17	2,9	negro
13ds	2	9,8	negro
13dt	23	4,9	negro
13du	30	1,8	negro
13dv	27	5,7	negro
13dw	14	3,8	negro
13dx	32	6,4	negro
13dy	22	12,5	negro
13dz	24	10,5	azul
13ea	9	7,7	azul
13eb	7	4,6	azul
13ec	5	2,3	azul
13ed	3	3,1	azul
13ee	19	8,6	azul
13ef	35	17,3	azul
13eg	15	2,8	azul
13eh	16	5,1	azul
13ei	6	6,2	azul
13ej	14	5,6	azul

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13ek	32	3,1	azul
13el	22	14,5	azul
13em	24	9,6	azul
13en	9	5,4	azul
13eo	7	7,5	azul
13ep	5	2,9	azul
13eq	3	1,8	azul
13er	19	5,7	azul
13es	35	3,8	azul
13et	15	6,4	azul
13eu	16	12,5	azul
13ev	6	10,5	azul
13ew	34	7,7	azul
13ex	18	4,6	azul
13ey	31	2,3	azul
13ez	4	3,1	azul
13fa	11	8,6	azul
13fb	28	17,3	azul
13fc	20	2,8	azul
13fd	13	5,1	azul
13fe	15	6,2	azul
13ff	16	11,3	azul
13fg	6	7,1	azul
13fh	14	13,7	azul
13fi	32	18,1	azul

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13fj	22	7,7	verde
13fk	24	4,6	verde
13fl	9	2,3	negro
13fm	7	3,1	negro
13fn	5	8,6	Negro
13fo	3	17,3	negro
13fp	19	2,8	negro
13fq	34	5,1	verde
13fr	18	6,2	verde
13fs	31	5,6	verde
13ft	4	3,1	negro
13fu	11	14,5	negro
13fv	28	9,6	negro
13fw	20	5,4	negro
13fx	13	8,2	negro
13fy	11	8,6	negro
13fz	28	17,3	negro
13ga	20	2,8	negro
13gb	1	5,9	azul
13gc	14	3,2	azul
13gd	36	4,6	azul
13ge	15	17,9	azul
13gf	27	6,8	azul
13gg	4	2,4	azul
13gh	20	10,1	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13gi	9	6,6	negro
13gj	3	7,5	negro
13gk	33	3,5	negro
13gl	15	11,2	negro
13gm	7	8,6	negro
13gn	11	3,6	azul
13go	2	19	azul
13gp	4	10,9	azul
13gq	8	5,6	azul
13gr	15	6,1	azul
13gs	16	4,8	azul
13gt	7	3,1	negro
13gr	13	9,9	negro
13gs	21	12,6	negro
13gt	30	13,5	negro
13gu	36	14,8	negro
13gv	25	2,8	negro
13gw	15	15,1	negro
	29	4,8	negro
13gz	26	8,8	negro
13ha	15	15,1	negro
	8	5,5	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13hb	26	8,8	negro
	11	6,1	negro
13hc	13	6,5	negro
	24	11,2	negro
13hd	14	8,3	negro
	35	4,1	negro
13he	22	15,1	negro
	16	7,5	negro
13hf	1	8,3	negro
	33	4,6	negro
13hh	3	12,0	negro
	27	6,1	negro
13hi	11	3,8	negro
13hj	22	4,7	negro
13hk	33	9,0	negro
13hl	13	7,6	negro
13hm	6	6,2	negro
13hn	2	7,9	negro
13ho	7	5,3	negro
13hp	9	8,8	negro
13hq	8	7,4	negro
13hr	4	7,9	negro
13hs	14	8,8	negro
13ht	5	10,1	azul
13hu	23	5,9	azul

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
13hv	17	14,3	azul
13hw	31	13,2	negro
14	2	6,9	negro
15	3	3,9	negro
16a	8	10,0	verde
16b	22	7,3	negro
16c	16	10,0	negro
16d	24	10,9	verde oscuro
16e	30	11,1	verde oscuro
16f	28	11,1	verde
16g	23	12,4	negro
16h	31	12,4	negro
16i	26	12,4	negro
16j	15	3,6	azul oscuro
16k	27	12,3	azul oscuro
17a	13	8,4	verde
17b	28	14,4	negro
17c	32	14,4	negro
17d	35	12,4	verde oscuro
17e	34	8,4	verde oscuro
17f	33	14,4	verde
17g	4	3,4	negro
	4	13,6	negro
	19	3,4	negro
	19	13,6	negro



(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
17h	18	5,8	negro
17i	35	19,8	negro
17j	17	9,7	verde
17k	14	7,6	azul oscuro
17l	26	17,3	azul oscuro
18	16	8,6	verde oscuro
19	15	6,8	verde oscuro
20	31	5,9	verde oscuro
21	29	3,9	verde oscuro
22	30	10,0	verde oscuro
23	22	7,3	azul
24	21	10,0	negro
25	18	7,3	negro
26	13	8,2	marrón
27	34	11,1	marrón
28a	33	8,4	marrón
28b	32	7,6	marrón
29a	11	6,9	marrón
29b	2	10,9	marrón
30	1	11,1	azul
31	5	8,8	azul
32	4	10,4	negro
33	12	11,2	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
34a	28	4,2	marrón
	28	8,4	marrón
	28	16,8	marrón
34b	21	4,2	marrón oscuro
	21	8,4	marrón oscuro
	21	16,8	marrón oscuro
34c	5	8,8	marrón
34d	4	10,4	marrón
34e	12	11,2	marrón
34f	9	10,2	marrón
	18	10,2	marrón
34g	5	14,4	marrón
	7	7,7	marrón
	24	14,4	marrón
34h	7	5,5	marrón
34i	13	7,7	marrón oscuro
34j	29	7,7	marrón oscuro
34k	11	9,2	marrón
34l	15	4,9	marrón
34m	9	7,0	marrón
34n	8	6,3	marrón
34o	32	11,1	marrón
34p	14	13,1	marrón oscuro
34q	12	12,5	marrón oscuro
34r	13	7,8	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
34s	27	8,4	marrón
34t	11	7,7	marrón oscuro
34u	18	9,1	marrón claro
34v	16	8,3	marrón oscuro
34z	7	4,6	marrón
34aa	14	5,7	marrón
34ab	21	18,6	marrón
34ac	28	12,2	marrón
35a	14	5,9	marrón
35b	1	4,2	marrón oscuro marrón oscuro marrón oscuro
	1	8,4	
	1	16,8	
35c	6	8,1	marrón oscuro
35d	19	5,4	marrón claro
35e	2	7,2	bermejo
	2	14,4	bermejo
	2	20	bermejo
	27	7,2	bermejo
	27	14,4	bermejo
	27	20	bermejo
35f	33	14,4	marrón
35g	26	12,4	marrón
35h	31	9,4	marrón oscuro
35i	34	7,9	marrón
35j	15	8,8	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
35k	27	6,3	marrón
35l	22	8,8	marrón
35m	18	8,9	marrón
35n	12	5,7	marrón claro
35o	26	8,2	marrón
35p	24	3,9	marrón
35q	29	6,4	marrón
35r	18	5,7	marrón
35s	30	4,1	marrón
	30	17,6	marrón
	26	4,1	marrón
	26	17,6	marrón
35t	28	7,4	marrón
35u	25	8,9	marrón oscuro
35v	24	4,7	marrón claro
35z	11	4,7	marrón claro
35aa	23	8,8	marrón oscuro
35ab	11	16,6	marrón claro
35ac	12	6,8	marrón
35ad	14	6,8	marrón
35ae	20	7,4	marrón
35af	34	4,8	marrón
35ag	33	4,8	marrón
35ah	18	4,2	marrón
35ai	29	17,9	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
36	10	7,4	marrón
37	16	7,4	marrón
38a	20	7,4	marrón
38b	3	8,8	marrón
38c	9	16,6	marrón
38d	7	15,4	marrón
38e	6	5,6	amarillo tostado
38f	4	5,2	marrón claro
38g	12	13,3	marrón oscuro
38h	10 35	5,6 5,6	marrón marrón
38i	25	16,6	marrón
38j	33	15,4	marrón
38k	34	4,9	marrón
38l	24	7,9	marrón
38m	27	12,0	marrón
38n	31	10,0	marrón
38o	26	7,7	marrón
38p	31	9,2	marrón
38q	34	4,9	marrón
38r	15	7,0	marrón
38s	27	12,4	marrón
38t	22	9,4	marrón
38u	18	7,9	marrón
38v	17	11,3	marrón
38z	3	18,2	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
39a	12	8,8	marrón
39b	26	6,3	marrón
39c	23	5,6	marrón
39d	3	8,8	marrón
39e	34	6,4	marrón
39f	12	6,4	marrón
39g	4	5,6	marrón
39h	7	4,4	marrón
39i	8	13,3	marrón
39j	5	10,6	marrón
	20	10,6	marrón
39k	14	10,2	marrón
39l	17	10,2	marrón
39m	34	14,6	marrón
39n	15	7,3	marrón
39o	19	7,3	marrón
39p	17	11,0	marrón
39q	11	9,2	marrón
39r	15	4,9	marrón
39s	9	7,0	marrón
39t	8	6,3	marrón
39u	32	11,1	marrón
39v	18	7,4	marrón
39z	16	11,0	marrón
40a	10	7,4	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
40b	20	7,4	marrón
40c	13	8,8	marrón
40d	16	8,4	marrón
40e	17	8,0	amarillo tostado
40f	21	8,8	marrón claro
40g	25	8,9	marrón oscuro
40h	24	4,7	marrón
40i	11	7,3	marrón
40j	12	4,7	marrón
40k	24	4,2	marrón
	24	8,4	marrón
	24	16,8	marrón
40l	29	16,8	marrón
40m	25	12,4	marrón
40n	16	14,1	marrón
40o	34	8,6	marrón
40p	1	12,0	marrón
40q	28	4,2	marrón
40r	22	8,6	marrón
40s	24	9,0	marrón
40t	27	9,0	marrón
40u	11	5,9	marrón
40v	2	12,7	marrón
40z	21	4,5	marrón
41a	13	8,8	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
41b	9	8,6	marrón
41c	21	9,0	marrón
41d	32	8,8	marrón
41 e	30	6,2	marrón
41f	33	8,6	marrón
41 g	24	9,0	marrón
41h	29	7,4	marrón
41i	9	4,2	marrón
	9	8,4	marrón
	9	16,8	marrón
41j	30	16,8	marrón
41 k	15	12,4	marrón
411	14	12,4	marrón
41m	17	14,0	marrón
41n	18	9,8	marrón
41o	27	4,2	marrón
41p	24	12,1	marrón
41q	27	12,4	marrón
41r	11	12,4	marrón
41s	13	11,8	marrón
41t	9	14,2	marrón
41u	10	14,0	marrón
42a	12	2,4	marrón
42b	25	4,6	marrón
42c	16	6,8	marrón oscuro



(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
42d	31	8,7	marrón
42e	17	8,8	marrón
	19	8,8	marrón
42f	32	8,6	marrón oscuro
42g	25	9,0	marrón
42h	14	11,0	marrón
42i	33	8,6	marrón
42j	24	9,0	marrón
42k	16	8,8	marrón
	16	16,8	marrón
42l	10	14,0	marrón
42m	12	2,4	marrón
42n	4	15,0	marrón
42o	23	18,6	marrón
43a	25	4,6	marrón
43b	16	6,8	marrón
43c	31	8,7	marrón
43d	8	4,4	marrón
43e	5	4,6	marrón
43f	29	5,4	marrón
43g	32	10,8	marrón
43h	11	14,1	marrón
	33	14,4	marrón
43i	17	12,2	marrón
43j	19	12,2	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
43k	7	11,0	marrón
43l	9	12,2	marrón
43m	5	11,0	marrón
43n	22	8,8	marrón
	22	16,8	marrón
43o	28	2,4	verde
43p	34	4,6	verde
43q	21	4,8	verde
43r	20	8,7	verde
43s	18	6,9	Verde
	18	15,1	verde
43t	15	12,2	marrón verde
43u	25	8,7	verde
43v	1	11,0	marrón
43z	26	5,4	verde
43aa	14	5,4	verde
43ab	2	11,1	verde
43ac	13	10,0	verde
43ad	27	12,7	marrón
43ae	30	16,8	marrón
43af	11	5,4	verde
43ag	24	11,9	verde
43ah	23	10,5	verde
43ai	29	2,7	marrón
44	15	12,4	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
45	14	12,4	marrón
46a	17	14,0	verde oliva
46b	18	9,8	verde
46c	10	8,8	verde
46d	21	7,4	verde
46e	32	7,4	verde
46f	13	8,2	verde
46g	4	7,4	marrón
48h	15	5,6	marrón claro
46i	21	7,4	marrón
46j	32	7,4	marrón
46k	26	5,6	marrón
46l	23	12,1	marrón oscuro
46m	12	14,6	marrón
47a	6	6,8	verde
47b	24	8,7	marrón
47c	11	8,7	marrón
47d	28	2,4	marrón
47e	34	4,6	marrón
47f	16	10,6	marrón
47g	24	10,6	marrón
47h	34	4,8	marrón
47i	33	4,8	marrón
47j	18	4,2	marrón
47k	29	17,9	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
47l	1	11,0	marrón
47m	10	8,8	marrón
47n	1	11,0	marrón
47o	16	10,6	marrón
47p	24	10,6	verde
47q	2	11,1	verde
47r	19	10,1	verde
47s	10	8,8	verde
47t	20	8,8	verde
47u	16	10,6	verde
47v	24	10,6	verde
47z	10	8,8	verde
47aa	28	2,4	verde
47ab	34	4,6	verde
47ac	10	8,8	verde
47ad	28	2,4	verde
47ae	34	4,6	verde
47af	9	4,8	verde
47ag	32	12,6	verde
47ah	7	11,6	verde
47ai	20	7,8	verde
48	23	12,0	marrón
49a	16	10,6	marrón
49b	24	10,6	marrón
49c	28	10,4	marrón

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
50a	33	4,8	bermejo
50b	31	16,4	rojo óxido
50c	29	17,9	bermejo
51	30	12,0	amarillo tostado
52a	23	7,8	marrón
52b	23	7,8	marrón
52c	30	14,4	marrón
52d	19	7,8	marrón
52e	22	7,8	marrón
53a	27	7,8	marrón
53b	9	6,6	marrón
53c	21	6,6	marrón
53d	14	10,2	marrón
54	17	10,2	marrón
55	34	14,6	marrón
56	15	7,3	marrón
57	19	7,3	marrón
58a	17	11,0	negro
58b	11	9,2	negro
58c	15	4,9	negro
59a	9	7,0	negro
59b	8	6,3	bordeaux
59c	32	11,1	negro
59d	10	7,4	gelb
59e	20	7,4	negro

(continuación)

Colorante ejemplo No.	Procedimiento de tintura No.	Partes en peso (%)	Color del cuero
59f	13	8,8	negro
59g	16	8,4	negro
59h	17	8,0	amarillo tostado
59i	21	8,8	negro
59j	25	8,9	negro
59k	24	8,8	beige

5 En lo sucesivo el proceso de la invención se ilustra ejemplarmente con mayor detalle por medio de formulaciones de artículos para preparar cuero tinturado para los segmentos más importantes de artículos de calzado, vestido, automóviles, guantes y muebles. El proceso de la invención no se limita, sin embargo, a estos 5 segmentos de cuero; por ejemplo, de acuerdo con el proceso de la invención también es posible producir cuero para carteras y cuero de reptiles para accesorios.

10 En las siguientes formulaciones de artículos todos los datos en partes deben entenderse como partes en peso. Todos los datos se refieren a mercancías. Los datos respecto del colorante se refieren a la cantidad total de componentes químico-orgánicos, de color, de las sales presentes opcionalmente dependiendo de la producción (sales de síntesis) y de acondicionadores de flujo opcionalmente presentes. En las formulaciones de artículos se usaron las siguientes abreviaturas para los productos químicos del proceso "wet-end" (acabado en húmedo).

Ingredientes principales de los agentes de impregnación de grasa usuales en el comercio (F):

F1: emulsión acuosa de aceites vegetales y aceites sulfitados de pescado.

15 F2: preparado acuoso a base de sal de sodio de un polímero de vinilo aniónico y un surfactantes no iónico (ácido oleico etoxilado).

F3: preparado acuoso a base de ácidos grasos modificados.

F4: preparado acuoso a base de aceites sintéticos y ésteres de ácido fosfórico y alcoholes etoxilados que contienen sulfonatos de alcohol graso y butildiglicol.

20 F5: preparado acuoso a base de aceites bisulfitados de pescado (sales de sodio) y los hidrolizados de aceites sulfoclorados de parafina, isotridecanol etoxilado.

F6: preparado acuoso a base de las sales de sodio de aceites vegetales sulfonados y aceites sintéticos modificados y polímero.

F7: preparado acuoso a base de ésteres sulfatados de ácido graso.

25 F8: preparado acuoso a base de surfactantes no iónicos, aceites sulfitados (sal de sodio).

F9: Mezcla de surfactantes a base de sulfonato de parafina, fosfato de alquilo y sulfato de monoalquilo en forma de un preparado de las sales de amonio en solvente/agua.

Ingredientes principales de hidrófugos usuales en el comercio (H):

H1: preparado acuoso a base de parafinas, polisiloxanos funcionalizados, sal de Na de oleilsarcosina.

H2: preparado acuoso a base de parafinas, siliconas modificadas, sal de Na de N-oleilsarcosina

H3: preparado acuoso a base de parafinas y surfactantes aniónicos.

H4 preparado acuoso a base de polisiloxanos funcionalizados y un sistema emulsionante

H5: preparado acuoso a base de silicona modificada con una sal de un polímero de vinilo.

5 H6: preparado acuoso a base de polisiloxano funcionalizado con surfactantes aniónicos.

H7: preparado acuoso a base de polisiloxano funcionalizado.

H8: preparado acuoso a base de parafinas y de las sales de sodio de surfactantes aniónicos.

10 El concepto "mezcla" usado en lo sucesivo en el caso de re-curtientes y de adyuvantes puede significar tanto que la mezcla se prepara mezclando los componentes a temperatura ambiente y presión normal, como también mezclando a temperaturas y presiones elevadas por lapsos de tiempo cortos hasta más largos.

Ingredientes principales de recurtientes usuales en el comercio (G):

G1: Producto de condensación de ácido fenolsulfónico, formaldehído y anilina en forma de la sal de sodio.

G2: Preparado acuoso de la sal de sodio de un producto de condensación de ácido fenolsulfónico, formaldehído y anilina.

15 G3: Preparado acuoso de una mezcla de una sal de sodio / amonio de un producto de condensación de ácido fenolsulfónico, formaldehído, melamina, urea, y anilina con un copolímero anfótero a base de ácido acrílico y un monómero básico.

G4: preparado acuoso de la sal de amonio de un producto de condensación de fenol, ácido fenolsulfónico y formaldehído.

20 G5: Sal de sodio de un producto de condensación a base de dihidroxidifenilsulfona, ácido fenolsulfónico, urea y formaldehído.

G6: solución acuosa de una sal de sodio/amonio de un producto de condensación a base de dihidroxidifenilsulfona, ácido fenolsulfónico, urea y formaldehído.

25 G7: Producto de condensación de alto peso molecular a base de dihidroxidifenilsulfona, ácido fenolsulfónico, urea y formaldehído en forma de la sal de sodio.

G8: Preparado acuoso a base de una mezcla de la sal de sodio/amonio de un producto de condensación de bajo peso molecular a base de dihidroxidifenilsulfona, urea y formaldehído con un producto de condensación de bajo peso molecular de difenilsulfona con formaldehído.

G9: Curtiente graso a base de una parafina modificada (alquil-C<sub>16</sub>-C<sub>34</sub>-sulfocloruro).

30 G10: Preparado acuoso a base de un copolímero de ácido acrílico con acrilonitrilo y una amina.

G11: Mezcla de un condensado de ácido naftalinsulfónico-melamina con hidroximetansulfonato y urea.

G12: Solución al 24 % en peso de glutardialdehído en agua.

G13: Solución al 50 % en peso de glutardialdehído en agua.

35 G14: Preparación que contiene solvente, acuosa, a base de un curtiende polimérico a base de aldehído (producto de condensación de formaldehído y glutardialdehído).

G15: Preparado acuoso a base de un copolímero de ácido acrílico con acrilnitrilo.

G16: Preparado acuoso a base de ácido acrílico polimérico de bajo peso molecular ( $M_n < 8000$ , promedio en número).

G17: Preparado acuoso a base de un ácido acrílico polimérico de alto peso molecular ( $M_n > 40000$ , promedio en número).

5 G18: Preparado acuoso a base de ácido metacrílico polimérico.

G19: Preparado acuoso de un copolímero de ácido maléico y estireno

G20: Cromo sintano (mezcla de un producto de condensación a base de una oligosulfona aromática y un preparado de cromo)

G21: Tara.

10 G22: Mimosa.

G23: Castañas.

G24: Curtiente de cromo débilmente enmascarado con un contenido de  $Cr_2O_3$  de 24 % en peso y una basicidad de 40 %.

G25: preparado líquido de tetrakis(hidroximetil)fosfoniumcloruro y -sulfato

15 G26: 4,4-dimetil-1,3-oxazolidina.

G27: 1-aza-3,7-dioxibiciclo-5-etil[3.3.0]octano.

G28: Mezcla de un poliprodueto de condensación a base de urea y formal con un poliprodueto de condensación a base de fenol y formaldehído.

G29: solución acuosa de formaldehído al 30 % en peso.

20 G30: Mezcla de curtientes minerales a base de hidróxido de aluminio en una cantidad de 14 % en peso (calculado como  $Al_2O_3$ ) y 3 % en peso de sal de cromo (calculado como  $Cr_2O_3$ )

[0378] Ingredientes principales de los adyuvantes usuales en el comercio (HM):

HM1: Mezcla de hidroximetansulfonato con la sal de sodio de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico, urea y formaldehído.

25 HM2: Mezcla de alquilaminas etoxiladas ( $C_{16}$ - $C_{18}$ ).

HM3: preparado acuoso de una poli-N-vinilformamida parcialmente hidrolizada, débilmente catiónica.

HM4: preparado acuoso de un copolímero modificado aniómicamente.

HM5: Urea hidroximetilada.

HM6: Mezcla a base de ácidos sulfónicos aromáticos como sal de sodio, fenol, formaldehído y urea.

30 HM7: preparado acuoso de un policondensado catiónico que contiene grupos amino.

La determinación de la solidez se efectuó de acuerdo con las siguientes normas internacionalmente reconocidas:

Solidez frente al sudor: de conformidad con Veslic C4260

Solidez al lavado: de conformidad con DIN EN ISO 15703



Solidez a la migración: de conformidad con DIN EN ISO 15701, así como almacenando por 16 h a 85 °C en una humedad de 95 % en condiciones por lo demás análogas a la DIN EN ISO 15701

Solidez al frote: de conformidad con DIN EN ISO 105 - X12 (Crockmeter, frote con tejido de algodón) así como de conformidad con DIN EN ISO 11640 (Veslic, frote con fieltro)

5 Maeser: de conformidad con ASTM D 2099

Penetrómetro: de conformidad con DIN EN ISO 5403

Impermeabilidad al vapor de agua: de conformidad con DIN EN ISO 14268

Resistencia a la flexión prolongada: de conformidad con DIN EN ISO 5402

Ensayo de desgarre de puntadas: de conformidad con DIN 5331

10 Ensayo de desgarre Weiterreißversuch: de conformidad con DIN EN ISO 3377

Resistencia a la ruptura: de conformidad con DIN EN ISO 3376

A Formulaciones de cuero superior de calzado:

Formulación de cuero superior de calzado 1:

15 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual de un grosor de rebajo de 2,0 mm se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 150 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio y 1 parte de acetato de sodio y se batanó por 5 minutos a 40°C, después se adicionaron 2 partes de bicarbonato de sodio y se neutralizó durante 10 minutos a 40°C. Después, el líquido de desacidificación tenía un valor de pH de 7,3. Al líquido de desacidificación se adicionaron 4,6 partes de colorante 1e y se tinturó 30 minutos a pH 6,8 y 40°C. Adicionando a porciones en total 6 partes de carbonato de sodio, para la fijación, se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó durante 60 minutos a 40°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 30 minutos. En un líquido de inmersión de 300 partes de agua, adicionando a porciones en total 0,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 30 minutos se ajustó a un pH de 6,5.

25 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión, recién preparado de 200 partes de agua y 5 partes del agente hidrófugo que impregna de grasa y que curte H5, por 20 minutos a 40°C. mediante adición de 0,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 20 minutos se ajustó a un valor de pH de 5,0. Con 3 partes del curtiente polimérico G15 se recurtió por 30 minutos a 40°C. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con una mezcla de 5 partes del agente hidrófugo H2 y 0,3 partes del adyuvante HM 4. Después de un tiempo para batanar de 60 minutos más, mediante adición a porciones de un total de 2,5 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos, se acidificó a un valor de pH de 3,7. En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico se batanó 10 minutos a 30°C. A continuación se re-cromó mediante adición de 5 partes de cuertiente de cromo G 24 por 90 minutos. Se obtuvo un valor de pH de 3,6. Para finalizar se lavó dos veces respectivamente en 300 partes de agua respectivamente 10 minutos a 30°C.

35 El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío a 60°C por 3 minutos, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se secó al vacío a 60°C por 2 minutos.

Se obtuvo un cuero hidrofobizado para la parte superior del calzado con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse cuero para la parte superior del calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

40 Formulación del cuero superior de calzado 2:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 2,0 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 150 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio y 1 parte de acetato de sodio se batanó por 5 minutos a 40°C, después se adicionaron 2 partes de bicarbonato de sodio y se neutralizó por 10

minutos a 40°C. Después el líquido de desacidificación tenía un valor de pH de 7,3. Al líquido de desacidificación se adicionaron 7,5 partes de colorante 2f y se tinturó por 30 minutos a pH 6,8 y 40°C. Adicionando a porciones un total de 8 partes de carbonato de sodio para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó durante 60 minutos a 40°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 30 minutos. En un líquido de inmersión de 300 partes de agua, en total adicionando a porciones en total 0,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 30 minutos se ajustó a un pH de 6,5.

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión, recién preparado de 200 partes de agua y 5 partes del agente hidrófugo que impregna de grasa y que curte H5, por 20 minutos a 40°C. Mediante adición de 0,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 20 minutos se ajustó a un valor de pH de 5,0. Con 3 partes del curtiente polimérico G15 se recurtió por 20 minutos a 40°C. Después al líquido de inmersión se adicionaron 5 partes de recurtiente G1 y se batanó por 30 minutos más. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con una mezcla de 6 partes del agente hidrófugo H2 y 0,3 partes del adyuvante HM4. Después de un tiempo para batanar de 60 minutos más, adicionando a porciones en total 2,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se acidificó a un valor de pH de 3,6. En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico se batanó por 10 minutos a 30°C. A continuación se re-cromó mediante adición de 5 partes de curtiente de cromo G24 por 90 minutos. Se obtuvo un valor de pH de 3,6. Al final se lavó dos veces respectivamente en 300 partes de agua respectivamente por 10 minutos a 30°C.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío a 60°C por 3 minutos, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se secó al vacío a 60°C por 2 minutos.

Se obtuvo un cuero para la parte superior de calzado con excelente solidez al lavado, al sudor, a la migración y al frote.

De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k, hidrofobizado.

Formulación del cuero superior de calzado 3:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 2,0 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 150 partes de agua, 2 partes de formiato de sodio y 1 parte de acetato de sodio se batanó por 5 minutos a 40°C, después se adicionaron 2 partes de bicarbonato de sodio y se neutralizó por 10 minutos a 40°C. Después el líquido de desacidificación tenía un valor de pH de 7,3. Al líquido de desacidificación se adicionaron 5,1 partes de colorante 3 y se tinturó por 30 minutos a pH 6,8 y 40°C. Adicionando a porciones en total 6 partes de carbonato de sodio para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó durante 60 minutos a 40°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 30 minutos. En un líquido de inmersión de 300 partes de agua, adicionando a porciones en total 0,5 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 30 minutos, se ajustó a un pH de 6,5.

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión, recién preparado de 200 partes de agua y 5 partes del agente hidrófugo que impregna de grasa y curte H5, por 20 minutos a 40°C. Mediante adición de 0,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 20 minutos se ajustó a un valor de pH de 5,0. Con 3 partes del curtiente polimérico G15 se recurtió por 20 minutos a 40°C. Después al líquido de inmersión se adicionaron 5 partes de recurtiente G11 y se batanó 30 minutos más. A continuación se mezcló el líquido de inmersión con una mezcla de 6 partes del agente hidrófugo H2 y 0,3 partes del adyuvante HM4. Después de un tiempo para batanar de 60 minutos más, adicionando a porciones en total 2,5 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos, se acidificó a un valor de pH de 3,6. En un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico se batanó por 10 minutos a 30°C. A continuación se re-cromó mediante adición de 5 partes de curtiente de cromo G24 por 90 minutos. Se obtuvo un valor de pH de 3,7. Al final, se lavó dos veces respectivamente en 300 partes de agua respectivamente por 10 minutos a 30°C.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío a 60°C por 3 minutos, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se secó al vacío a 60°C por 2 minutos.

Se obtuvo un cuero superior de calzado, hidrofobizado, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k, hidrofobizado.

## Formulación del cuero superior de calzado 4:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,3 -1.4 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 15 minutos a 30°C y a continuación En un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 10 minutos a 35°C. El líquido de inmersión tenía un valor de pH de 4,2 - 4,6. Al líquido de inmersión se adicionaron 8,5 partes de colorante 4d y se tinturó por 60 minutos a pH 5,5 y 35°C. Adicionando a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio en el transcurso de 20 minutos se ajustó a un valor de pH de 7,3 - 7,8. Para la fijación adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio el valor de pH del líquido de inmersión se ajustó entre 9,2 - 9,6 y se batanó durante 60 minutos a 35°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua y 1,5 partes de HM3 en total durante 50 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 70 minutos a 40°C se ajustó a un pH de 4.3-4.6.

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua, 6 partes de curtiente polimérico G18 y 1,5 partes del agente hidrófugo F6 por 30 minutos a 35°C. Después de adición de 10 partes de recurtiente G18 y un tiempo para batanar de 60 minutos para completar la curtición se adicionaron 10 partes de curtiente vegetal G22 y 10 partes de recurtiente G4 y se batanó por 60 minutos a 35°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 5,5 partes de agente impregnador de grasa F6 y se impregnó de grasa por 90 minutos a 35°C. Para la fijación del agente hidrófugo, después de la adición de 100 partes de agua caliente a 40°C y un tiempo para batanar de 20 minutos se ajustó el valor de pH a 3,5 en el transcurso de 50 minutos mediante adición de ácido fórmico. A continuación se enjuagó durante 15 minutos. El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío a 45°C por 4 minutos, se secó colgado por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero superior de calzado blanco mojado (wetwhite) con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse cuero wet-white, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 5:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,3 - 1.4 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 15 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 10 minutos a 35°C. El líquido de inmersión tenía un valor de pH de 4,2 - 4,6. Al líquido de inmersión se adicionaron 10 partes de colorante 5b y se tinturó por 60 minutos a pH 5,5 y 35°C. Adicionando a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio, en el transcurso de 20 minutos se ajustó a un valor de pH de 7,3 - 7,8. Para la fijación, el valor de pH del líquido de inmersión se ajustó, adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio, entre 9,2 - 9,6 y durante 60 minutos se batanó a 35°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 70 minutos, a 40°C se ajustó a un pH de 4.3-4.6.

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua, 6 partes de curtiente polimérico G18 y 1,5 partes de agente impregnador de grasa F6 por 30 minutos a 35°C. Después de adicionar 10 partes de recurtiente G18 y de un tiempo para batanar de 60 minutos para completar la curtición se adicionaron 10 partes de curtiente vegetal G22 y 10 partes de recurtiente G4 y se badanó por 60 minutos a 35°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 5,5 partes de agente para impregnar grasa F6 y se impregnó de grasa por 90 minutos a 35°C. Para la fijación del agente hidrófugo, después de adicionar 100 partes de agua caliente a 40°C y de un tiempo para batanar de 20 minutos, en el transcurso de 50 minutos, mediante adición de ácido fórmico, se ajustó a un valor de pH de 3.5. A continuación se enjuagó durante 15 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío a 45°C por 4 minutos, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero superior de calzado blanco mojado (wetwhite) con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado wet White, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1 a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 6:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se abatanó en un líquido de inmersión compuesto de 150 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después se adicionaron 1,5 partes de bicarbonato de sodio y se neutralizó por 10 minutos a 40°C. Después de  
5  
adicionar 1,5 partes más de bicarbonato de sodio y 3 partes de HM4 se batanó por 15 minutos más. Después el líquido de desacidificación tenía un valor de pH de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 9 partes de colorante 6c y se tinturó por 90 minutos a pH 7,2 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación, se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,3 - 9,9 y se batanó durante 60 minutos a 40°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de  
10  
agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, mediante adición a porciones de en total 2 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos, se ajustó a un pH de 4,5.

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 4 partes de curtiembre polimérico G15 por 30 minutos a 45°C. Después de adicionar 5 partes de curtiembre vegetal G22 y 3 partes de curtiembre de resina G11 se batanó por 40 minutos más. Para impregnar de grasa, a continuación se  
15  
mezcló el líquido de inmersión con una mezcla de 6 partes del agente hidrófugo H1 y 0,4 partes del adyuvante HM4. Después de un tiempo para batanar de 90 minutos más se adicionaron 70 partes de agua caliente a 60°C, se batanó por 10 minutos y a continuación adicionando a porciones en total 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,4. Después de un lavado de 10 minutos con 200 partes de agua a 30°C se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 200 partes de agua, 1 parte de agente hidrófugo H6 y 0,2  
20  
partes de adyuvante H4 por 20 minutos a 30°C. A continuación, mediante adición de 4 partes de curtiembre de cromo G 24 se re-cromó por una noche. El valor de pH del líquido de inmersión fue de 3,4. Al final se lavó dos veces respectivamente en 200 partes de agua respectivamente por 10 minutos a 30°C.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, se sometió a vacío a 50°C por 6 minutos, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se  
25  
acondicionó, se estacó y a 50°C por 2 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero superior de calzado, hidrofobizado, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, hidrofobizado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 7:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 150 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 40°C, después se adicionaron 1,5 partes de bicarbonato de sodio y se neutralizó por 10 minutos a 40°C. Después de  
30  
adicionar 1,5 partes más de bicarbonato de sodio y 3 partes de HM4 se batanó por 15 minutos más. Después el líquido de desacidificación tenía un valor de pH de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 11,5 partes de colorante 7 y se tinturó por 90 minutos a pH 7,2 y 40°C. Adicionando a porciones en total 10 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,3 - 9,9 y se batanó durante 60 minutos a 40°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2  
35  
partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó a un pH de 4,6.  
40

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 4 partes de curtiembre polimérico G15 por 30 minutos a 45°C. Después de adicionar 5 partes de curtiembre vegetal G22 y 3 partes de Curtiembre de resina G11 se batanó por 40 minutos más. Para impregnar de grasa, a continuación se  
45  
mezcló el líquido de inmersión con una mezcla de 6 partes del agente hidrófugo H1 y 0,4 partes del adyuvante HM4. Después de un tiempo para batanar de 90 minutos más se adicionaron 70 partes de agua caliente a 60°C, se abatanó por 10 minutos y a continuación adicionando a porciones en total 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,3. Después de un lavado de 10 minutos con 200 partes de agua a 30°C se trasvasó en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 3 partes de curtiembre G24 por una noche a 30°C. Después de lavar por 10 minutos en 200 partes de agua a 30°C en un líquido de inmersión  
50  
recién preparado de 100 partes de agua y 2 partes de agente hidrófugo H6 se batanó por 20 minutos a 30°C. A continuación mediante adición de 3 partes de curtiembre de cromo G 24 se fijó durante 90 minutos. El valor de pH del líquido de inmersión fue de 3,4. Al final se lavó dos veces respectivamente en 200 partes de agua, respectivamente por 10 minutos a 30°C.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, a 50°C por 6 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 50°C por 2 minutos se secó al vacío.

- 5 Se obtuvo un cuero superior de calzado, hidrofobizado, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede prepararse un cuero superior de calzado, hidrofobizado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1 a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 8:

- 10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después, en el transcurso de 20 minutos, se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se alcanzó un valor de pH de neutralización de 7.7. Después de adicionar 1,5 partes de HM2 se batanó por 5 minutos a 40°C y a continuación al líquido de desacidificación se adicionaron 6,5 partes de colorante 8 y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 7,1 partes de carbonato de sodio para la fijación, se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 90 minutos se ajustó a un pH de 4,3.

- 20 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 3 partes de curtiente polimérico G15 a 45°C durante 40 minutos. Mediante adición de 3 partes de recurtiente G1, 3 partes de curtiente vegetal G22 y 3 partes de curtiente de resina G11 se recurtió por 60 minutos a 45°C. Después de adicionar 70 partes de agua caliente a 60°C se batanó por 20 minutos a 60°C y después de adicionar 2,5 partes de agente para impregnar grasa F7 y 2,5 partes de agente para impregnar grasa F4 se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,5. A continuación se lavó durante 15 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

- 30 Se obtuvo un cuero superior de calzado con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 9:

- 35 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después, en el transcurso de 20 minutos, se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se logró un valor de pH de neutralización de 7.7. Después de adicionar 1,5 partes de HM2 se batanó por 5 minutos a 40°C y a continuación al líquido de acidificación se adicionaron 4 partes de colorante 9b y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y a 40°C. Adicionando a porciones en total 5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 90 minutos, se ajustó a un pH de 4,3.

- 45 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 3 partes de curtiente polimérico G17 a 45°C por 40 minutos. Mediante adición de 3 partes de recurtiente G7, 2 partes de curtiente vegetal G22, 2 partes de curtiente vegetal G23 y 3 partes de curtiente de resina G11 se recurtió por 60 minutos a 45°C. Después de adicionar 70 partes de agua caliente a 60°C se batanó por 20 minutos a 60°C y después de adicionar 2,5 partes de agente para impregnar grasa F7 y 2,5 partes de agente para impregnar grasa F4 se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos, se acidificó a un valor de pH de 3,5. A continuación se enjuagó por 15 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

- 5 Se obtuvo un cuero superior de calzado con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 10:

- 10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación en un líquido de inmersión de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se logró un pH de neutralización de 7.7. Después de adicionar 1,5 partes de HM2 se batanó por 5 minutos a 40°C y a continuación se adicionaron al líquido de acidificación 6,9 partes de colorante 10 y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C.
- 15 Adicionando a porciones en total 7,2 partes de carbonato de sodio para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 90 minutos se ajustó a un pH de 4,3.

- 20 El cuero tinturado de esta manera se recurrió en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 5 partes de curtiente polimérico G18 a 45°C durante 40 minutos. Mediante adición de 3 partes de recurtiante G1, 2 partes de curtiente vegetal G22 y 4 partes de curtiente polimérico G10 se recurrió por 60 minutos a 45°C. Después de adicionar 70 partes de agua caliente a 60°C se batanó por 20 minutos a 60°C y después de adicionar 4,5 partes de agente para impregnar grasa F5 y 0,5 partes de agente para impregnar grasa F8 se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,5. A continuación se enjuagó en frío por 15 minutos.
- 25

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

- 30 Se obtuvo un cuero superior de calzado con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 11:

- 35 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido con cromo de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se logró un valor de pH de neutralización de 7.7. Después de adicionar 1,5 partes de HM2 se batanó por 5 minutos a 40°C y a continuación al líquido de desacidificación se adicionaron 9 partes de colorante 11b y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 9,5 partes de carbonato de sodio para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 90 minutos se ajustó un pH de 4,3.
- 40

- 45 El cuero tinturado de esta manera se recurrió en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua, 1,5 partes de recurtiante G13 y 2,5 partes de curtiente polimérico G16 a 45°C por 40 minutos. Mediante adición de 3 partes de recurtiante G1, 3 partes de curtiente vegetal G22 y 3 partes de curtiente de resina G11 se recurrió por 60 minutos a 45°C. Después de adicionar 70 partes agua caliente a 60°C se batanó por 20 minutos a 60°C y después de adicionar 4,5 partes de agente para impregnar grasa F5 y 0,5 partes de agente para impregnar grasa F8 se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,5. A continuación se lavó en frío por 15 minutos.
- 50

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

- 5 Se obtuvo un cuero superior de calzado con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 12:

- 10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se alcanzó un valor de pH de neutralización de 7.7. Después de adicionar de 1,5 partes de HM2 se batanó por 5 minutos a 40°C y a continuación al líquido de desacidificación se adicionaron 8,5 partes de colorante 12d y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 90 minutos se ajustó a un pH de 4,3.

- 20 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua, 1,5 partes de recurtiente G13 y 2,5 partes de curtiente polimérico G16 a 45°C por 40 minutos. Mediante adición de 8 partes de recurtiente G2, 3 partes de curtiente polimérico G19 y 3 partes de curtiente de resina G11 se recurtió 60 minutos a 45°C. Después de adicionar 70 partes de agua caliente a 60°C se batanó por 20 minutos a 60°C y después de adicionar 4,5 partes de agente para impregnar grasa F5 y 0,5 partes de agente para impregnar grasa F8 se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,5. A continuación se enjuagó en frío por 15 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

- 30 Se obtuvo un cuero superior de calzado con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 13:

- 35 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se logró un valor de pH de neutralización de 7.7. Después de adicionar 1,5 partes de HM2 se batanó por 5 minutos a 40°C y a continuación al líquido de desacidificación se adicionaron 8 partes de colorante 12at y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua, en total por 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 90 minutos, se ajustó un pH de 4,3.

- 45 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua, 1 parte de recurtiente G13 y 3 partes de curtiente polimérico G16 a 45°C por 40 minutos. Mediante adición de 1,5 partes de adyuvante HM4, 3 partes de curtiente polimérico G19 y 3 partes de curtiente polimérico G10 se recurtió por 60 minutos a 45°C. Después de adicionar 70 partes de agua caliente a 60°C se batanó por 20 minutos a 60°C y después de adicionar 1,5 partes de agente para impregnar grasa F2 y 3,5 partes de agente hidrófugo H3 se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico se acidificó en el transcurso de 60 minutos a un valor de pH de 3,5. A continuación se enjuagó en frío por 10 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

- 5 Se obtuvo un cuero superior de calzado con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 14:

- 10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,3 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se logró un valor de pH de neutralización de 7.7. Después de adicionar 1,5 partes de HM2 se batanó por 5 minutos a 40°C y a continuación al líquido de desacidificación se adicionaron 8 partes de colorante 12bx y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8,5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 90 minutos se ajustó a un pH de 4,3.

- 20 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1 parte de recurtiente G13 durante 10 minutos. Mediante adición de 4 partes de curtiente de cromo G24, 2 partes de recurtiente G1, 1 parte de agente de impregnación de grasa F1 se recurtió por 40 minutos a 35°C. A continuación se adicionó 1 parte de formiatop de sodio y se batanó por 20 min. Después de adicionar 0,3 partes de bicarbonato de sodio se recurtió por 90 minutos más. Después de lavar por 10 minutos a 35 °C en 300 partes de agua se neutralizó en un nuevo líquido de inmersión de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio a 35°C por 10 minutos. Al líquido de neutralización se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio y se batanó durante 30 minutos. Después de recurrir 30 minutos con 5 partes de curtiente polimérico G18 para completar la curtición se adicionaron 5 partes de recurtiente G5 y 3 partes de recurtiente G1. Después de un tiempo para batanar de 40 minutos el líquido de inmersión se diluyó con 100 partes agua caliente a 60°C y se batanó por 10 minutos a 60°C. Después de adicionar 3,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 3,5 partes de agente hidrófugo H3 se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,5. A continuación se enjuagó en frío por 10 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

- 35 Se obtuvo un cuero superior de calzado Softy con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado Softy tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a bis 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 15:

- 40 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 1,3 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se alcanzó un valor de pH de neutralización de 7.7. Después de adicionar 1,5 partes de HM2 se batanó por 5 minutos a 40°C y a continuación al líquido de desacidificación se adicionaron 8 partes de colorante mixto 12gz y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8,5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 90 minutos se ajustó un pH de 4,3.

- 50 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1,5 partes de recurtiente G14 durante 10 minutos. Mediante adición de 6 partes de cromo sintano G20 y 1 parte de agente para impregnar de grasa F1 se recurtió por 40 minutos a 35°C. A continuación se adicionó 1 parte de formiato de sodio y se batanó por 20 min. Después de adicionar 0,3 partes de bicarbonato de sodio se recurtió por



90 minutos más. Después de lavar por 10 minutos a 35 °C en 300 partes de agua se neutralizó en un nuevo líquido de inmersión de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio a 35°C por 10 minutos. Al líquido de neutralización se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio y se batanó por 30 minutos. Nach de recurrir por 30 minutos con 6 partes de curtiente polimérico G18 para completar la curtición se adicionaron 6 partes de recurtiente G5 y 6 partes de recurtiente G3. Después de un tiempo para batanar de 40 minutos se diluyó el líquido de inmersión con 100 partes de agua caliente a 60°C y se batanó por 10 minutos a 60°C. Después de adicionar 3,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 3,5 partes de agente hidrófugo H3 se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,5. A continuación se enjuagó en frío por 10 minutos.

10 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa se esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

15 Se obtuvo un cuero superior de calzado Softy con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado Softy tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a bis 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 16:

20 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se alcanzó un valor de pH de neutralización de 7.4. Después de adicionar 1,5 partes de HM2 se batanó por 5 minutos a 40°C y a continuación al líquido de desacidificación se adicionaron 7 partes de colorante mixto 12hf y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 90 minutos, se ajustó a un pH de 3,7.

30 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua, 1,5 partes de cuertiente de aldehído G13 y 6 partes de curtiente polimérico G18 por 40 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 8 partes de recurtiente G2, 2 partes de curtiente polimérico G19 y 3 partes de curtiente de resina G11 y se completó la curtición en 60 min a 45°C. A continuación el líquido de inmersión se diluyó con 70 partes de agua caliente a 60°C y se batanó por 20 minutos a 60°C. Después de adicionar 6,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 3,5 partes de agente para impregnar grasa F3 se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,5. A continuación se enjuagó en frío por 10 minutos.

35 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

40 Se obtuvo un cuero superior de calzado Softy con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado Softy tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 17:

45 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,5 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se alcanzó un valor de pH de neutralización de 7.6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 9 partes de colorante mixto 12 hr y se tinturó por 30 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio sólido, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, mediante adición de en total 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 90 minutos se ajustó a un pH de 3,5.

El cuero tinturado de esta manera en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 4 partes de cuertiente de aldehído G12 se batanó por 10 minutos a 35°C. Después se adicionaron 6 partes de cuertiente de cromo G24 y 2 partes de recurtiente G1 y se recurtió por 50 minutos a 35°C. A continuación al líquido de inmersión se agrgó 1 parte de formiato de sodio y se dejó batanar por 10 minutos. Después de adicionar 1,5 partes del agente para impregnar grasas F1 se batanó por 90 min a 35°C. El líquido de inmersión se purgó y se lavó una vez con 300 partes de agua a 45°C durante 10 minutos.

A continuación, en un líquido de inmersión recién preparado de 70 partes de agua y 2 partes de agente hidrófugo H3 se impregnó previamente de grasa por 15 minutos a 45°C. Después se adicionaron 2 partes de formiato de sodio, 1 parte de bicarbonato de sodio y 3 partes de adyuvante HM4 y se batanó por 30 minutos. Al líquido de neutralización se adicionaron 12 partes de recurtiente G6, después de batanar 10 minutos se adicionaron 2 partes de cuertiente polimérico-G19 y se recurtió por 50 minutos más. Al líquido de recurtición se adicionaron 4 partes de agente para impregnar grasa F4, 4 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2 partes de agente para impregnar grasa F6 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos se acidificó a un valor de pH de 3,5. A continuación se purgó el líquido de inmersión y se lavó en frío por 5 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55 °C por 1 minuto se sometió a vacío, se secó tendido por una noche a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó, se batanó en seco por una noche y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero superior de calzado con pintas de batanado en seco con pintas de batanado en seco y excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, con pintas de batanado en seco, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 18:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se alcanzó un valor de pH de neutralización de 7.6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 7,5 partes de colorante 13b y se tinturó por 30 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 75 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 3 partes de cuertiente de aldehído G12 por 30 minutos a 45°C. Después se adicionaron 5 partes de recurtiente G5 y se recurtió por 30 minutos a 45°C. A continuación al líquido de inmersión se adicionó 1 parte de agente para impregnar grasa F1 y 1 parte de agente para impregnar grasa F4 y se impregnó previamente de grasa por 40 minutos a 45°C. A continuación se agregaron 70 partes de agua caliente a 55°C y se batanó por 20 minutos a 55°C. Adicionando a porciones 1,5 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 55 minutos se ajustó a un valor de pH de 5,0. El líquido de inmersión se purgó y se lavó una vez con 300 partes de agua a 45°C durante 10 minutos.

A continuación se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 2 partes de agente hidrófugo H3 por 15 minutos a 45°C. Después se adicionaron 2 partes de cuertiente polimérico G19. Después de batanar por 15 minutos se adicionaron 2 partes de cuertiente polimérico G15 y se recurtió por 30 minutos más. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F1, 2,5 partes de agente para impregnar grasa F4, 1 parte de agente para impregnar grasa F3 y 1 parte de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. Adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos se ajustó a un valor de pH de 3,5. A continuación se purgó el líquido de inmersión y se enjuagó en frío el cuero durante 5 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó en húmedo y se secó a 40°C, se acondicionó, se estacó, por una noche se batanó en seco y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero superior de calzado Floater con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado Floater tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 19:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó a un valor de pH de neutralización de 7,7. Al líquido de desacidificación se adicionaron 5,9 partes de colorante 13ae y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 6,5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el calor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó a un pH de 3,6.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1 parte de curtiente de aldehído G13 y 3 partes de curtiente polimérico G16 por 60 minutos a 45°C. Después se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio, después de un tiempo para batanar de 30 minutos se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18 y se recurtió por 30 minutos a 45°C. A continuación al líquido de inmersión se adicionaron 0,8 partes de adyuvante HM5, 3 partes de curtiente polimérico G17 y 2 partes de curtiente polimérico G19 y se completó la curtición por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F6, 1,5 partes de agente hidrófugo H3 y 1,5 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. A continuación adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó a un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y se enjuagó en frío brevemente.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C durante 2 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero superior de calzado a base de polímero puro con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado a base polímero puro tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 20:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,0 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,8. Al líquido de desacidificación se adicionaron 4,8 partes de colorante 13dt y se tinturó 35 minutos a pH 7,6 y 40°C. Adicionando a porciones en total 6 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,4 - 9,9 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó a un pH de 4,3.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1,5 partes de agente hidrófugo H3 por 20 minutos. A continuación se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18, después de batanar por 40 minutos se efectuó una adición de 1 parte de adyuvante HM5 y 5 partes de curtiente polimérico G18. Después de batanar por 30 minutos más a 45°C se adicionaron 3 partes de curtiente polimérico G19 y se recurtió por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F6, 0,5 partes de agente hidrófugo H3 y 1,5 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos se ajustó a un valor de pH de 3,4. Después se purgó el líquido de inmersión y se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C durante 2 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero superior de calzado a base de polímero puro con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado a base de polímero puro, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 21:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,2 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,8. Al líquido de desacidificación se adicionaron 7,7 partes de colorante mixto 13hb y se tinturó por 35 minutos a pH 7,6 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,5 -10,0 y se batanó a 40°C durante 55 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos se ajustó a un pH de 4,4.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1,5 partes de agente hidrófugo H3 por 15 minutos. A continuación se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18, después de batanar por 40 minutos se efectuó una adición de 1 parte de adyuvante HM5, 3 partes de curtiente polimérico G17, 3 partes de curtiente vegetal G23 y 2 partes de curtiente G11. Después de batanar 30 minutos más a 45°C se adicionaron 3 partes de curtiente polimérico G19 y se recurtió por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa f7 y 2 partes de agente para impregnar grasa F4 y se impregnó de 60 minutos a 60°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó a un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 60°C durante 2 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero superior de calzado con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 22:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,9 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,8. Al líquido de desacidificación se adicionaron 10,5 partes de colorante mixto 13hp y se tinturó por 20 minutos a pH 7,6 y 40°C. Adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,5 -10,0 y se batanó a 40°C durante 70 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones 2 partes ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un pH de 4,3.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 3 partes de curtiente polimérico G19 por 5 minutos. A continuación se adicionaron 6 partes de recurtiente G2, después de un tiempo para batanar de 30 minutos se efectuó una adición de 5 partes de curtiente polimérico G18, 3 partes de curtiente polimérico G19 y 4 partes de recurtiente G2. Después de batanar por 60 minutos más a 45°C se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 20 minutos a 65°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 3 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 65°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un valor de pH de 3,6. Después se purgó el líquido de inmersión y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se pulió con papel de lija 220 para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero superior de calzado directamente nobuk con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, directamente nobuk, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 23:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,0 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos, se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 6,1 partes de colorante mixto 13hw y se tintó por 15 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos, se ajustó a un pH de 4,2.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1 parte de curtiente de aldehído G13 por 3 minutos. Después de adicionar 3 partes de curtiente polimérico G19 se batanó 30 minutos más. A continuación se adicionaron 0,8 partes de bicarbonato de sodio. Después de un tiempo para batanar de 30 minutos se adicionaron 3 partes de agente hidrófugo H5, después de 30 minutos más de batanar se recurtió con 5 partes de curtiente polimérico G18 durante 30 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 5 partes de agente hidrófugo H1 y 0,5 partes de adyuvante HM4 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. Después se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 20 minutos a 65°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión. El cuero se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico durante 10 minutos a 30 °C. Mediante adición de 5 partes de curtiente de cromo G24 la hidrofobización se fijó durante 90 minutos a 30°C. A continuación se lavó una vez con 300 partes de agua durante 10 minutos y después se batanó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua y 0,2 partes de ácido fórmico durante 10 minutos. Después de purgar el líquido de inmersión se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se pulió con papel lija 220 er para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero superior de calzado, hidrofobizado directamente nobuk con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado, hidrofobizado directamente nobuk, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 24:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,5. Al líquido de desacidificación se adicionaron 9,2 partes de colorante 14 y se tintó 25 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C por 50 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó a un pH de 4,3.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 3 partes de curtiente polimérico G19 por 15 minutos. Después se adicionaron 2 partes de agente hidrófugo H1. Después de un tiempo para batanar de 15 minutos se recurtió después de adicionar 5 partes de curtiente polimérico G18, 3 partes de recurtiente G1 y 1 parte de curtiente polimérico G19 durante 30 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 4 partes de agente hidrófugo H1 y 0,3 partes de adyuvante HM4 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. Después se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 20 minutos a 65°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión. El cuero se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico durante 10 minutos a 30 °C. Adicionando 5 partes de curtiente de cromo G24 se fijó la hidrofobización durante 90 minutos a 30°C. A continuación se lavó una vez con 300 partes de agua durante 10 minutos y después se batanó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua y 0,2 partes de ácido fórmico durante 10 minutos. Después de purgar el líquido de inmersión se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se pulió con papel de lija 220 er para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado.

- 5 Se obtuvo un cuero superior de calzado, hidrofobizado directamente nobuk, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado, hidrofobizado directamente nobuk, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 25:

- 10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,5. Al líquido de desacidificación se adicionaron 6,8 partes de colorante 15 y se tinturó 30 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos.
- 15 Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 90 minutos se ajustó un pH de 3,0.

- 20 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 0,4 partes de ácido fórmico por 10 min. Después se adicionó 1 parte de recurtiente G14 y se batanó por 30 minutos. A continuación se adicionaron 4 partes de curtiente de cromo G24 y 2 partes de recurtiente G28. Después de un tiempo para batanar de 30 minutos se adicionaron 0,5 partes de formiato de sodio y se re-cromó por 60 minutos. Al líquido de inmersión se adicionaron 100 partes de agua y se batanó por una noche. A continuación se purgó el líquido de inmersión. El cuero se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua, 1,5 partes de formiato de sodio y 0,5 partes de bicarbonato de sodio durante 30 minutos a 30 °C. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19. Después de batanar por 15 minutos se adicionaron 2 partes de agente hidrófugo H1 y se batanó por 15 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente polimérico G18 y de batanar por 30 minutos se adicionaron para completar la curtición 4 partes de recurtiente G28 y 3 partes de recurtiente G11 y se recurtió por 30 minutos más. Al líquido de recurtición se adicionaron 4 partes de agente hidrófugo H1 y 0,3 partes de adyuvante HM4 y se impregnó de grasa durante 60 minutos. A continuación al líquido de inmersión se adicionaron 70 partes de agua y se batanó a 65°C durante 20 minutos. En el transcurso de 45 minutos, adicionando a porciones en total 3,5 partes de ácido fórmico, se ajustó un valor de pH de 3,5 en el líquido de inmersión. El cuero se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico durante 10 minutos a 30 °C. Mediante adición de 5 partes de curtiente de cromo G24 se fijo la hidrofobización durante 90 minutos a 30°C. A continuación se lavó una vez con 300 partes de agua durante 10 minutos y después se batanó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua y 0,2 partes de ácido fórmico durante 10 minutos. Después de purgar el líquido de inmersión, se lavó en frío brevemente.

- 40 El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se pulió con papel de lija 220 er para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero superior de calzado, directamente nobuk hidrofobizado, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado. Directamente nobuk hidrofobizado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

- 45 Formulación del cuero superior de calzado 26:

- 50 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,9 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 8,8 partes de colorante 16i y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,1 - 9,7 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en

total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 4,2.

5 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1 parte de recurtiente G14 durante 5 minutos. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19, después de un tiempo para batanar de 15 minutos se efectuó la adición de 5 partes de curtiente polimérico G18. Después de 40 minutos más de batanar a 45°C se adicionaron 3 partes de curtiente vegetal G22 y 3 partes de recurtiente G28 y se recurtió por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2,5 partes de agente hidrófugo H3 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 50°C. A continuación, adicionando a 10 porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

15 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se pulió con papel de lija 220 er para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado. Se obtuvo un cuero superior de calzado, directamente nobuk hidrofobizado, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, directamente nobuk hidrofobizado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 27:

20 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 1,9 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6 eingestellt. Al líquido de desacidificación se adicionaron 9 partes de colorante 17b y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 9,5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua y 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 4,3.

30 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1 parte de recurtiente G14 durante 5 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19, después de batanar por 15 minutos se efectuó la adición de 5 partes de curtiente polimérico G18. Después de batanar 40 minutos más a 45°C se adicionaron 4 partes de curtiente de resina G28 y 4 partes de curtiente de resina G11 y se recurtió por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2,5 partes de agente hidrófugo H3 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 55°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

40 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se pulió con papel de lija 220 er para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado.

45 Se obtuvo un cuero superior de calzado, directamente nobuk, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, directamente nobuk, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 28:

50 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,9 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 5 partes de colorante 19 y se tinturó 30 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 6,5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 65 minutos.

Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 4,3.

5 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1 parte de recurtiente G14 durante 5 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19, después de batanar por 15 minutos se efectuó la adición de 5 partes de curtiente polimérico G18. después de batanar por 40 minutos más a 45°C se adicionaron 2 partes de curtiente vegetal G22 y 4 partes de curtiente de resina G28 y se recurtió por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2,5 partes de agente hidrófugo H3 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 60°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 50 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y se enjuagó brevemente en frío.

15 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se secó con papel lija 220 er para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero superior de calzado, directamente nobuk, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, directamente nobuk, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

20 Formulación del cuero superior de calzado 29:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,9 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 7,1 partes de colorante 22 y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua adicionando a porciones en total 3 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 3,9.

35 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 2 partes de recurtiente G29 durante 20 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19, después de batanar por 15 minutos se efectuó la adición de 5 partes de curtiente polimérico G18. Después de batanar por 40 minutos más a 45°C se adicionaron 4 partes de curtiente de resina G28 y 4 partes de curtiente de resina G11 y se recurtió por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2,5 partes de agente hidrófugo H3 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 55°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

40 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se pulió con papel lija 220 er para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado.

45 Se obtuvo un cuero superior de calzado, directamente nobuk, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, directamente nobuk, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 30:

50 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,0 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después, en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se



ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 7,2 partes de colorante 24 y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C.

5 Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua dosificando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 4,0.

10 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 3 partes de recurtiente G25 durante 35 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19, después de batanar por 15 minutos se efectuó la adición de 5 partes de curtiente polimérico G18. Después de batanar por 40 minutos a 45°C se adicionaron 4 partes de curtiente de resina G28 y 4 partes de curtiente de resina G11 y se recurtió por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2,5 partes de agente hidrófugo H3 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 55°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y se enjuagó brevemente en frío.

20 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se pulió con papel lija 220 er para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero superior de calzado, directamente nobuk, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, directamente nobuk, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 31:

25 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,0 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,7. Al líquido de desacidificación se adicionaron 4,9 partes de colorante 28a y se tinturó por 30 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 6,8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,5 -10,0 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 1,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 50 minutos se ajustó un pH de 5,5.

35 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 5 partes de agente hidrófugo H5 durante 20 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18, después de un tiempo para batanar de 40 minutos se efectuó la adición de 5 partes de agente hidrófugo H1 y 0,3 partes de adyuvante HM4. Después de impregnar con grasa por 60 minutos a 45°C se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Luego, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico se batanó durante 5 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente de cromo G24 se fijó durante 90 minutos. Al final se enjuagó dos veces con 300 partes de agua durante respectivamente 10 minutos a 30°C.

45 El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 2 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero para la parte superior de calzado con excelente solidez al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado hidrofobizado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 32:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,9 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,7. Al líquido de desacidificación se adicionaron 9,1 partes de colorante 30 y se tinturó por 40 minutos a pH 7,6 y 40°C. Adicionando a porciones en total 9,2 partes de carbonato de sodio sólido, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,3 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 150 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 50 minutos se ajustó pH de 4,3.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua, 1,5 partes de recurtiente G13 y 2 partes de curtiente polimérico G19 durante 40 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 0,7 partes de bicarbonato de sodio y después de batanar por 20 minutos se obtuvo un valor de pH de 5,5. Después se adicionaron 3 partes de agente hidrófugo H1 y 0,2 partes de adyuvante HM4 y se batanó 20 minutos. Después de adicionar 6 partes de curtiente polimérico G18 se recurtió aún por 30 minutos más. Para impregnar de grasa se adicionaron 5 partes de agente hidrófugo H1 y 0,3 partes de adyuvante HM4 y se batanó por 60 minutos. A continuación se efectuó la adición de 70 partes de agua. Después de batanar por 10 minutos a 60°C, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico se batanó durante 5 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente de cromo G24 se fijó durante 90 minutos. Al final se lavó dos veces con 300 partes de agua respectivamente por 10 minutos a 30°C.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 2 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un Softi cuero superior de calzado hidrofobizado Softy, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, hidrofobizado Softy, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación del cuero superior de calzado 33:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido con cromo de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,0 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,7. Al líquido de desacidificación se adicionaron 9,9 partes de colorante 32 y se tinturó por 40 minutos a pH 7,6 y 40°C. Adicionando a porciones en total 10,0 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,7 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 1,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 50 minutos, se ajustó un pH de 5,4.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 3 partes de curtiente polimérico G19 durante 15 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 1,5 partes de agente hidrófugo H1 y se batanó durante 15 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente polimérico G18 se curtió aún por 30 minutos más. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente vegetal G22, 2 partes de recurtiente G1, 2 partes de curtiente de resina G28 y 3 partes de ecurtiente G11 y se batanó por 30 minutos. Para impregnar de grasa se adicionaron 4,5 partes de agente hidrófugo H1 y 0,3 partes de adyuvante HM4 y se batanó por 60 minutos. A continuación se efectuó la adición de 70 partes de agua. Después de batanar por 10 minutos a 60°C, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 50 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico por 10 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente de cromo G24 se fijó durante 90 minutos. A continuación se lavó una vez con 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y una vez con un líquido de inmersión de 300 partes de agua y 0,2 partes de ácido fórmico. Al final se enjuagó brevemente el cuero.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 2 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero para la parte superior de calzado con excelente solidez al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, hidrofobizado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a bis 59k.

5 Formulación del cuero superior de calzado 34:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido con cromo de manera usual, de un grosor de rebajo de 1.8-2,0 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después se adicionaron en el transcurso de 25 minutos a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,7. Al líquido de desacidificación se  
10 adicionaron 6,8 partes de colorante 34p y se tinturó por 40 minutos a pH 7,6 y 40°C. Adicionando a porciones en total 7,5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de  
15 agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 4,3.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua, 1 parte de recurtiente G14 y 2 partes de curtiente polimérico G19 durante 40 minutos a 45°C. Después se adicionaron 0,8 partes de bicarbonato de sodio y se alcanzó un pH de 5,6. A continuación se adicionaron 3 partes de agente hidrófugo H5 y 0,15 partes de HM4 y se batanó durante 20 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente polimérico G18 se recurtió aún por 30 minutos más. A continuación se adicionaron 2 partes de recurtiente G1, 2 partes de curtiente vegetal G22 y 2 partes de curtiente de resina G28 y se batanó por 30 minutos. Para impregnar de  
20 grasa se adicionaron 5 partes de agente hidrófugo H1 y 0,15 partes de adyuvante HM4 y se batanó por 60 minutos. A continuación se efectuó la adición de 70 partes de agua. Después de un tiempo para batanar de 10 minutos a 60°C, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 40 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico durante 10 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente de cromo G24 se fijó durante 90 minutos. A continuación se lavó una vez con 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y una vez con un líquido de inmersión de 300 partes de agua y 0,2 partes de ácido fórmico por 10 minutos a 30°C. Al final se enjuagó  
30 brevemente el cuero.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 2 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero para la parte superior de calzado con excelente solidez al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, hidrofobizado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 35:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1.8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,7. Al líquido de desacidificación se adicionaron 8,1 partes de colorante 36 y se tinturó por 50 minutos a pH 7,6 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8,7 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 60  
40 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 150 partes de agua adicionando a porciones en total 1,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 5,3.

El cuero tinturado de esta manera en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 3 partes de agente hidrófugo H5 se impregna previamente de grasa por 20 minutos. A continuación se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18 y se batanó durante 40 minutos. Después de adicionar 3 partes de curtiente polimérico G16 se recurtió por 30 minutos más. Después se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19 y se completó la curtición durante 30 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 5 partes de agente hidrófugo H1 y 0,5 partes de adyuvante HM4 y se impregnó de grasa durante 60 minutos. A continuación se efectuó la adición de 100 partes de

agua. Después de un tiempo para batanar de 10 minutos a 60°C, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 55 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 120 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico durante 10 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente de cromo G24 se fijó durante 90 minutos. A continuación se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero superior de calzado hidrofobizado, abase de puro polímero, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, hidrofobizado, a base de puro polímero, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 36:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,7. Al líquido de desacidificación se adicionaron 5,7 partes de colorante 35v y se tinturó por 50 minutos a pH 7,6 y 40°C. Adicionando a porciones en total 6,5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 150 partes de agua, adicionando a porciones en total 1,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 5,3.

El cuero tinturado de esta manera en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 2 partes de agente hidrófugo H5 se impregnó previamente por 20 minutos. A continuación se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18 y se batanó durante 40 minutos. Después de adicionar 3 partes de recurtiente G1 se recurtió por 30 minutos más. Después se adicionaron 2 partes de curtiente vegetal G22 y se completó la curtición durante 30 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 5 partes de agente hidrófugo H1 y 0,5 partes de adyuvante HM4 y durante 60 minutos. A continuación se efectuó la adición de 100 partes de agua. Después de un tiempo para batanar de 10 minutos a 60°C, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 55 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después se purgó el líquido de inmersión y en un líquido de inmersión recién preparado de 120 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico se batanó durante 10 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente de cromo G24 se fijó durante 90 minutos. A continuación se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, se secó colgado a temperatura ambiente, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero para la parte superior de calzado con excelente solidez al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, hidrofobizado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 37:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res, curtido en cromo de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,7. Al líquido de desacidificación se adicionaron 7,8 partes de colorante 38o y se tinturó por 50 minutos a pH 7,6 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8,1 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 150 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 4,5.

El cuero tinturado de esta manera en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua, 1,5 partes de recurtiente G14, 1,5 partes de curtiente polimérico G16 y 1,5 partes de recurtiente G19 40 minutos lang se batanó. Después de adicionar 2 partes de curtiente vegetal G22 y 3 partes de recurtiente G28 se completó la curtición durante 60 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 6 partes de agente hidrófugo H1 y 0,5 partes de adyuvante HM4 y se impregnó de grasa durante 90 minutos. A continuación se efectuó la adición de 100 partes de agua. Después de un tiempo para batanar de 10 minutos a 60°C adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 50 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y en un líquido de inmersión preparado de nuevo a partir de 120 partes de agua y 0,5 partes de ácido fórmico se batanó durante 5 minutos. Después de adicionar 5 partes de curtiente de cromo G24 se fijó durante 90 minutos. A continuación se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, a temperatura ambiente se secó colgado, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío.

Se obtuvo un cuero para la parte superior de calzado con excelente solidez al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, hidrofobizado, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a bis 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 38:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,0 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 9,2 partes de colorante 40d y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 9,3 partes de carbonato de sodio para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 3,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 3,8.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 3 partes de recurtiente G26 durante 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19, después de batanar por 15 minutos se efectuó la adición de 5 partes de curtiente polimérico G18. Después de batanar por 40 minutos más a 45°C se adicionaron 4 partes de curtiente de resina G28 y 4 partes de curtiente de resina G11 y se recurtió por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2,5 partes de agente hidrófugo H3 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 55°C. A continuación, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se almacenó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, a temperatura ambiente se secó colgado, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se secó con papel lija 220 er para nobuk, se despolvoró y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero superior de calzado directamente nobuk con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado directamente nobuk, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 39:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 2,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 8 partes de colorante 391 y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8,6 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en

total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua adicionando a porciones en total 3,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 3,8.

5 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 3,5 partes de recurtiente G27 durante 50 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19, después de batanar por 15 minutos se efectuó la adición de 5 partes de curtiente polimérico G18. Después de batanar por 40 minutos más a 45°C se adicionaron 4 partes de curtiente de resina G28 y 4 partes de curtiente de resina G11 y se recurtió por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2,5 partes de agente hidrófugo H3 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 55°C. A continuación, adicionando a 10 porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

15 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, a 55°C durante 4 minutos se sometió a vacío, a temperatura ambiente se secó colgado, se acondicionó, se estacó y a 55°C por 3 minutos se secó al vacío, se pulió con papel lija 220 er para nobuk, se desempolvó y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero superior de calzado, directamente nobuk, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado, directamente nobuk, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación del cuero superior de calzado 40:

20 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 1,8 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua, 1,5 partes de curtiente G1 y 1 parte de adyuvante HM7 se batanó por 60 minutos a 40°C. A continuación se adicionaron al líquido de inmersión 1,5 partes de formiato de sodio y se batanó 30 min a 40°C. Después, en el transcurso de 25 minutos, se adicionaron a porciones en total 3 partes de 25 bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 8,0 partes de colorante 13ae y tinturó por 45 minutos a pH 7,0 y 40°C. Adicionando a porciones en total 7,5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,5 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a 30 porciones en total 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un pH de 3,6.

35 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 80 partes de agua y 1 parte de curtiente de aldehído G13 y 3 partes de curtiente polimérico G16 por 60 minutos a 45°C. Después se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio, después de un tiempo para batanar de 30 minutos se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18 y se recurtió por 30 minutos más a 45°C. A continuación al líquido de inmersión se adicionaron 0,8 partes de adyuvante HM5, 3 partes de curtiente polimérico G17 y 2 partes de curtiente polimérico G19 y se completó la curtición por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 70 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2,5 partes de agente para impregnar grasa F6, 1,5 partes de agente hidrófugo H3 y 1,5 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. A continuación adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se 40 ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se cortaron las esquinas, a 60°C por 2 minutos se sometió a vacío, a temperatura ambiente se secó colgado, se acondicionó, se estacó y a 60°C por 2 minutos se secó al vacío.

45 Se obtuvo un cuero superior de calzado con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero superior de calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación de cuero para muebles 1:

50 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se

ajustó un valor de pH de neutralización de 7,8. A continuación se adicionaron 1,5 partes HM2 y se batanó por 5 minutos. Al líquido de desacidificación se adicionaron 10,5 partes de colorante 41 c y se tinturó por 30 minutos a pH 7,3 y 35°C. Después se adicionaron 0,5 partes bicarbonato de sodio y se batanó por 60 minutos. Adicionando a porciones en total 9,5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,3 - 9,5 y se batanó a 35°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 3 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 3,7.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 2 partes de recurtiente G13 durante 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G18. Después de batanar por 60 minutos se efectuó la adición de 1,5 partes de bicarbonato de sodio. Después de batanar por 20 minutos a 45°C se adicionaron 2 partes de agente para impregnar grasa F1 y 0,2 partes de adyuvante HM4 y se impregnó de grasa previamente por 20 minutos. Al líquido de inmersión se adicionaron 5 partes de recurtiente G5, 3 partes de curtiente vegetal G22 y 2 partes de curtiente de resina G11 y se recurtió durante 60 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 7 partes de agente para impregnar grasa F1 y 3 partes de agente para impregnar grasa F6 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. A continuación, adicionando a porciones 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó húmedo y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

Se obtuvo un cuero para mueble con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para mueble tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

25 Formulación de cuero para muebles 2:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 -1,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 15 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 10 minutos a 35°C. El líquido de inmersión tenía un valor de pH de 4,2 - 4,6. Al líquido de inmersión se adicionaron 8,7 partes de colorante 42g y se tinturó por 40 minutos a pH 5,5 y 35°C. Adicionando a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio en el transcurso de 20 minutos se ajustó un valor de pH de 7,3 - 7,8. Para la fijación, se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio entre 9,2 - 9,6 y se batanó durante 60 minutos a 35°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces con un líquido de inmersión respectivamente de 300 partes de agua y 1,5 partes de adyuvante HM3 en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos a 40°C, se ajustó un pH de 4.3-4.6.

El cuero tinturado de esta manera en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua, 3 partes de curtiente polimérico G18 y 1,5 partes de agente para impregnar grasa F6 se recurtió por 30 minutos a 35°C. A continuación se adicionaron 6 partes de curtiente polimérico G18 y 10 partes de recurtiente G18 y se batanó por 60 minutos a 35°C. Después de adicionar 1,5 partes de agente para impregnar grasa F6 y de batanar por 30 minutos se adicionaron 6 partes de curtiente polimérico G18 y 10 partes de recurtiente G8 y se recurtió por 60 minutos a 35°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 10 partes de agente para impregnar grasa F6 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 35°C. Para la fijación del agente hidrófugo, después de adicionar 100 partes de agua caliente a 45°C y de un tiempo para batanar de 20 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5 en el transcurso de 50 minutos mediante adición de ácido fórmico. A continuación se lavó durante 15 minutos 300 partes de agua.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, se tensionó húmedo, se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó, se batanó en seco y se tensionó.

Se obtuvo un cuero blanco húmedo (wet-white) para muebles con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para muebles wet-white, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación de cuero para muebles 3:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,0 -1,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 15 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 10 minutos a 35°C. El líquido de inmersión tenía un valor de pH de 4,4. Al líquido de inmersión se

5 adicionaron 7,5 partes de colorante 46e y se tinturó por 45 minutos a pH 5,3 y 35°C. Adicionando a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio, en el transcurso de 20 minutos se ajustó un valor de pH de 7,3 - 7,8. Para la fijación, el valor de pH del líquido de inmersión se ajustó entre 9,5 -10,0 adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio y se batanó durante 60 minutos a 35°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces con un líquido de inmersión respectivamente de 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un

10 líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 1,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos a 40°C, se ajustó un pH de 4,7-5,0.

El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 50 partes de agua, 15 partes de agente hidrófugo H5 y 15 partes de curtiente polimérico G18 por 90 minutos a 35°C. A continuación se

15 adicionaron 8 partes de agente hidrófugo H5 y 6 partes de agente para impregnar grasa F6 y se impregnó de grasa por 150 minutos a 35°C. Después se adicionaron 100 partes de agua caliente a 45°C y se batanó por 10 minutos. A continuación, en el transcurso de 40 minutos mediante adición de 3 partes de ácido fórmico, se ajustó un valor de pH de 3,5. Al final se enjuagó brevemente con agua.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, se tensionó húmedo, se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó,

20 se batanó en seco por una noche, se estacó y se tensionó.

Se obtuvo un cuero para mueble wet-white a base de polímero puro con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para muebles wet-white de calzado tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación de cuero para muebles 4:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 30 minutos se adicionaron a porciones en total 4 partes de bicarbonato de sodio y un

25 valor de pH de neutralización de 7,7 se ajustó. A continuación se adicionaron 1,5 partes de HM2 y se batanó por 5 minutos. Al líquido de desacidificación se adicionaron 9 partes de colorante 43ag y se tinturó por 30 minutos a pH

30 7,4 y 35°C. Después se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio y se batanó por 60 minutos a pH 7,5. Adicionando a porciones en total 9,8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,3 - 9,8 y se batanó a 35°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un

35 líquido de inmersión de 200 partes de agua adicionando a porciones en total 1,8 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 4,6.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 6 partes de recurtiente G18 durante 40 minutos a 45°C. El valor de pH del líquido de inmersión fue de 5,0. Después de

40 adicionar 0,8 partes de bicarbonato de sodio y de batanar por 20 minutos se logró un valor de pH del líquido de inmersión de 6,9. Al líquido de recurtición se adicionaron 2 partes de agente para impregnar grasa F1 y 0,2 partes de adyuvante HM4 y se impregnó previamente de grasa por 20 minutos a 45°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 3 partes de recurtiente G5, 3 partes de curtiente vegetal G22 y 2 partes de curtiente de resina G11 y se recurtió durante 60 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 7 partes de agente para impregnar grasa F1 y 3 partes

45 de agente para impregnar grasa F6 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. A continuación, adicionando a porciones 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó en frío brevemente.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

Se obtuvo un cuero para mueble con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para mueble tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.



## Formulación de cuero para muebles 5:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 30 minutos se adicionaron a porciones en total 4 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,7. A continuación se adicionaron 1,5 partes de HM2 y se batanó por 5 minutos. Al líquido de desacidificación se adicionaron 8 partes de colorante 47ac y se tinturó por 30 minutos a pH 7,5 y 35°C. Después se adicionaron 0,5 partes de carbonato de sodio y se batanó por 60 minutos a pH 7,6. Adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,5 - 9,9 y se batanó a 35°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 3,0 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un pH de 3,7.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 1 parte de recurtiente G13 durante 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 6 partes de curtiente polimérico G18 y se recurtió por 40 minutos a 45°C. El valor de pH del líquido de inmersión fue de 4,2. Después de adicionar 1,5 partes de bicarbonato de sodio y de batanar por 20 minutos se alcanzó un valor de pH el líquido de inmersión de 6,2. Al líquido de recurtición se adicionaron 2 partes de agente para impregnar grasa F1 y 0,2 partes de adyuvante HM4 y se impregnó de grasa por 20 minutos a 45°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 3 partes de recurtiente G5, 3 partes de curtiente vegetal G22 y 2 partes de curtiente de resina G11 y se recurtió durante 60 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 7 partes de agente para impregnar grasa F1 y 3 partes de agente para impregnar grasa F6 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. El valor de pH del líquido de inmersión fue de 5,6. A continuación, adicionando a porciones 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

Se obtuvo un cuero para muebles con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para muebles tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación de cuero para muebles 6:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 1,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 30 minutos se adicionaron a porciones en total 4 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,7. A continuación se adicionaron 1,5 partes de HM2 y se batanó por 5 minutos. Al líquido de desacidificación se adicionaron 7 partes de colorante 49b y 30 minutos a pH 7,5 y se tinturó a 35°C. Después se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio y se batanó por 60 minutos a pH 7,6. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,5 - 9,9 y se batanó a 35°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 3,0 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un pH de 3,7.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 1 parte de recurtiente G13 durante 40 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 6 partes de curtiente polimérico G18 y se recurtió por 40 minutos a 45°C. El valor de pH del líquido de inmersión fue de 4,2. Después se adicionó 1 parte de bicarbonato de sodio y se batanó por 20 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 2 partes de agente para impregnar grasa F1 y se impregnó previamente de grasa por 20 minutos a 45°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 10 partes de recurtiente G3 y se batanó por 90 minutos. A continuación se impregnó de grasa con 6 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2 partes de agente para impregnar grasa F6 durante 60 minutos a 45°C. Adicionando a porciones 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

5 Se obtuvo un cuero para muebles con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para muebles tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación de cuero para muebles 7:

10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 30 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 5,5 partes de colorante 52e y se tinturó por 40 minutos a pH 7,5 y 35°C. Adicionando a porciones en total 7 partes de carbonato de sodio para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,2 - 9,6 y se batanó a 35°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 150 partes de agua, adicionando a porciones en total 2,0 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un pH de 5,2.

20 El cuero tinturado de esta manera en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua, 3 partes de curtiente polimérico G18 y 1,5 partes de curtiente polimérico G19 se batanó durante 20 minutos a 45°C. Al líquido de recurtición se adicionó 1 parte de agente para impregnar grasa f6 y 0,5 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó previamente de grasa por 20 minutos a 45°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 3 partes de curtiente polimérico G18, 6 partes de recurtiente G8 y 2 partes de curtiente vegetal G22 y se recurtió por 60 minutos. A continuación se impregnó de grasa con 6 partes de agente para impregnar grasa F6, 2 partes de agente para impregnar grasa F2 y 1 parte de agente para impregnar grasa F3 por 60 minutos a 45°C. Después de adicionar 100 partes de agua y de batanar por 10 minutos adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

30 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

Se obtuvo un cuero para muebles con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para muebles tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación de cuero para muebles 8:

35 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 6 partes de colorante 53b y se tinturó por 50 minutos a pH 7,5 y 35°C. Adicionando a porciones en total 7 partes de carbonato de sodio sólido, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,5 - 10,0 y se batanó a 35°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 150 partes de agua y 2,2 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un pH de 4,9.

45 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 2 partes de recurtiente G14 por 30 minutos. Después se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18 y se recurtió durante 40 minutos a 45°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2 partes de agente para impregnar grasa F6 y 1 parte de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó previamente de grasa por 20 minutos a 45°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 6 partes de recurtiente G2, 2 partes de curtiente vegetal G22 y 2 partes de curtiente de resina G28 y se recurtió por 60 minutos. A continuación se impregnó de grasa con 8 partes de agente para impregnar grasa F6, 2 partes de agente para impregnar grasa F2 y 1 parte de agente para impregnar grasa F3 por 60 minutos a 45°C. Después de adicionar 100 partes de agua y de batanar por 10 minutos, adicionando a porciones

4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

5 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

Se obtuvo un cuero para muebles con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para muebles tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación de cuero para muebles 9:

10 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,8. Al líquido de desacidificación se adicionaron 5,7 partes de colorante 58b y se tinturó por 60 minutos a pH 7,7 y 35°C. Adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,5 - 10,0 y se batanó a 35°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 150 partes de agua, adicionando a porciones en total 2,3 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 5,0.

20 El cuero tinturado de esta manera en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 2 partes de recurtiente G14 se batanó por 30 minutos. Después se adicionaron 6 partes de curtiembre polimérico G18 y se recurtió durante 40 minutos a 45°C. Al líquido de recurtición se adicionaron 2 partes de agente para impregnar grasa F1 y se impregnó previamente de grasa por 20 minutos a 45°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 4 partes de recurtiente G3 y 2 partes de curtiembre vegetal G22 y se batanó por 60 minutos. Después de adicionar 2 partes de curtiembre polimérico G19 se recurtió por 20 minutos más. A continuación, al líquido de recurtición se adicionaron 6 partes de agente para impregnar grasa F1, 4 partes de agente para impregnar grasa F6 y 1 parte de agente para impregnar grasa F3 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. Después de adicionar 100 partes de agua y de batanar por 10 minutos, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó brevemente en frío.

30 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

35 Se obtuvo un cuero para muebles con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para muebles tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación de cuero para automóvil 1:

40 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,2-1,3 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,8. A continuación se adicionaron 1,5 partes de HM2 y se batanó 5 minutos. Al líquido de desacidificación se adicionaron 4,7 partes de colorante 59d y se tinturó por 30 minutos a pH 7,3 y 35°C. Después se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio y se batanó por 60 minutos a pH 7,4. Adicionando a porciones en total 5 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,4 - 9,8 y se batanó a 35°C durante 80 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 3 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 3,7.

50 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 1,5 partes de recurtiente G13 durante 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 8 partes de curtiembre polimérico G18 y se recurtió 40 minutos a 45°C. Después de adicionar 1,5 partes de bicarbonato de sodio y de

batanar por 20 minutos se impregnó previamente de grasa con 2 partes de agente para impregnar grasa F1 y 0,2 partes de adyuvante HM4 durante 20 minutos a 45°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 4 partes de recuriente G5, 4 partes de curtiente vegetal G21 y 2 partes de curtiente de resina G11 y se recurtió durante 60 minutos. Al líquido de recuritación se adicionaron 7 partes de agente para impregnar grasa F1 y 3 partes de agente para impregnar grasa F6 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. A continuación, adicionando a porciones 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se enjuagó en frío brevemente.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

Se obtuvo un cuero para automóvil con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De una manera análoga puede producirse un cuero para automóvil tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación de cuero para automóvil 2:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1 - 1.2 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 15 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 10 minutos a 35°C. El líquido de inmersión tenía un valor de pH de 4,4. Al líquido de inmersión se adicionaron 7,2 partes de colorante 56 y se tinteó por 60 minutos a pH 4,5 y 35°C. Adicionando a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio, en el transcurso de 20 minutos se ajustó un valor de pH de 7,1 - 7,6. Para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,6 - 9,7 adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio y se batanó durante 90 minutos a 35°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 300 partes de agua, adicionando a porciones en total 2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos a 40°C se ajustó un pH de 4.2.

El cuero tinturado de esta manera en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 5 partes de curtiente polimérico G18 se batanó por 10 minutos a 35°C. A continuación se adicionaron 1 parte de agente para impregnar grasa F6 y 0,5 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó previamente de grasa por 20 minutos a 35°C. Después de adicionar 5 partes de curtiente polimérico G18 y 10 partes de recuriente G8 se recurtió por 60 minutos. Al líquido de recuritación se adicionaron 1 parte de agente para impregnar grasa F6 y 0,5 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 30 minutos a 35°C. A continuación se completó la curtición por 90 minutos con 5 partes de curtiente polimérico G18 y 10 partes de recuriente G8. Después de adicionar 8 partes de agente para impregnar grasa F6 y 2 partes de agente para impregnar grasa F2 se impregnó de grasa por 60 minutos a 35°C. Para la fijación, después de adicionar 100 partes de agua caliente a 45°C y de batanar por 20 minutos en el transcurso de 60 minutos, mediante adición de 3 partes de ácido fórmico se ajustó un valor de pH de 3.5. A continuación se lavó el cuero 15 minutos con 300 partes de agua.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó, se batanó en seco y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero para automóvil wet-white con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para automóvil wet-white, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación de cuero para automóvil 3:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido orgánicamente de manera usual, de un grosor de rebajo 1,1 - 1.2 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 15 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 10 minutos a 35°C. El líquido de inmersión tenía un valor de pH de 4,4. Al líquido de inmersión se adicionaron 3,5 partes de colorante 54 y se tinteó por 40 minutos a pH 4,5 y 35°C. Adicionando a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio, en el transcurso de 20 minutos se ajustó un valor de pH de 7,6. Para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,6 - 9,7 adicionando a porciones en total 5 partes de carbonato de sodio y se batanó durante 90 minutos a 35°C. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200

partes de agua, adicionando a porciones en total 1,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos a 40°C se ajustó un pH de 5,0.

5 El cuero tinturado de esta manera se recurtió en un líquido de inmersión recién preparado de 50 partes de agua, 15 partes de agente hidrófugo H5 y 15 partes de curtiente polimérico G18 por 90 minutos a 35°C. A continuación, al líquido de recurtición se adicionaron 4 partes de agente hidrófugo H5, 6 partes de agente para impregnar grasa F6 y 4 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 150 minutos a 35°C. Para la fijación, después de adicionar 100 partes de agua caliente a 45°C y de batanar por 10 minutos, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. A continuación se lavó el cuero por 15 minutos con 300 partes de agua.

10 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó sobre soportes por una noche, a continuación se extendió estirado, se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó, por una noche se batanó en seco, se estacó y se secó en bastidor de tensado.

15 Se obtuvo un cuero wet-white para automóvil a base de polímero puro con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero wetwhite para automóvil, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

#### Formulación de cuero para automóvil 4:

20 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 1,1-1,2 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 30 minutos se adicionaron a porciones en total 3,5 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 5,2 partes de colorante 51 y se tinturó 30 minutos a pH 7,5 y 35°C. Después se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio y se batanó 60 minutos a pH 7,6. Adicionando a porciones en total 7 partes de carbonato de sodio, para la fijación el valor de pH del líquido de inmersión se ajustó entre 9,3- 9,9 y se batanó a 35°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 3,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un pH de 3,5.

30 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 3 partes de recurtiente G12 durante 10 minutos a 45°C. Después de adicionar 1,5 partes de agente para impregnar grasa F1 se impregnó previamente de grasa por 50 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio y se batanó por 30 minutos. Al líquido de inmersión se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18 y 1,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y se batanó durante 40 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 1,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 1,5 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 20 minutos a 45°C. Después se efectuó la adición de 8 partes de recurtiente G6, 8 partes de recurtiente G8 y 2 partes de curtiente polimérico G19. Después de un tiempo para batanar de 60 minutos más se adicionaron 3 partes de agente para impregnar grasa F1, 1,5 partes de agente para impregnar grasa F6 y 1,5 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 90 minutos a 45°C. A continuación, adicionando a porciones 3,5 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 50 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se lavó con 300 partes de agua durante 15 minutos.

40 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

45 Se obtuvo un cuero para automóvil con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De una manera análoga puede obtenerse un cuero para automóvil, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

#### Formulación de cuero para automóvil 5:

50 Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo 1,1-1,2 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 30 minutos se adicionaron a porciones en total 3,5 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,5. Al líquido de desacidificación se adicionaron 4,7 partes de colorante

48 y se tinturó por 30 minutos a pH 7,5 y 35°C. Después se adicionaron 0,5 partes de bicarbonato de sodio y se batanó por 60 minutos a pH 7,6. Adicionando a porciones en total 6 partes de carbonato de sodio sólido, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,3 - 9,9 y se batanó a 35°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua adicionando a porciones en total 1,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 5,5.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 120 partes de agua y 6 partes de curtiembre polimérico G18 durante 5 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 2 partes de curtiembre polimérico G19. Después de batanar por 5 minutos más se adicionaron 1,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y se batanó durante 30 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 1,5 partes de agente para impregnar grasa F1 y 1 parte de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó previamente de grasa por 20 minutos más. Al líquido de inmersión se adicionaron 4 partes de curtiembre polimérico G18 y se batanó durante 20 minutos. Después se efectuó la adición de 8 partes de recurtiente G6 y 8 partes de recurtiente G8. Después de un tiempo para batanar de 40 minutos más se adicionó 1 parte de curtiembre polimérico G19 y se completó la curtiduría durante 20 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 6 partes de agente para impregnar grasa F1 y 2 partes de agente para impregnar grasa F2 y se impregnó de grasa por 90 minutos a 45°C. A continuación, adicionando a porciones 3,5 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 45 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se lavó 300 partes de agua por 15 minutos se lavó.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

Se obtuvo un cuero para automóvil con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para automóvil tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

25 Formulación de cuero para prendas de vestir 1:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de oveja curtido con cromo de manera usual, de un grosor de rebajo de 0,7 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 35°C y se batanó a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 150 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 20 minutos se adicionaron a porciones en total 3 partes de bicarbonato de sodio. A continuación se adicionaron 3 partes de adyuvante HM4 y se batanó por 10 minutos. El pH del líquido de inmersión fue de 7,7. Al líquido de desacidificación se adicionaron 9 partes de colorante 44 y se tinturó por 40 minutos a pH 7,4 y 40°C. Adicionando a porciones en total 10 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,6 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 60 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 150 partes de agua, adicionando a porciones en total 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 55 minutos, se ajustó un pH de 3,6.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 2 partes de recurtiente G14 durante 40 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 2 partes de formiato de sodio. Después de batanar por 20 minutos más se adicionaron 2 partes de bicarbonato de sodio y se batanó durante 20 minutos a 45°C. El pH del líquido de inmersión fue de 5,2. Al líquido de inmersión se adicionaron 8 partes de recurtiente G3 y 2 partes de recurtiente G11 y se batanó durante 40 minutos. Después se efectuó la adición de 6 partes de agente para impregnar grasa F1, 4 partes de agente para impregnar grasa F3 y 1 parte de agente hidrófugo H7. Después de un tiempo para batanar de 20 minutos se adicionaron 4 partes de curtiembre polimérico G10 y se batanó por 20 minutos. A continuación se efectuó la adición de 6 partes de agente para impregnar grasa F1, 4 partes de agente para impregnar grasa F3 y 1 parte de agente hidrófugo H7. Después de impregnar con grasa por 40 minutos más, adicionando a porciones 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y se lavó el cuero con 300 partes de agua durante 15 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se secó colgado, se acondicionó, se estacó, se batanó en seco y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero para prenda de vestir con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para prenda de vestir tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación de cuero para prendas de vestir 2:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de res curtido de manera usual, de un grosor de rebajo de 0,8 -0,9 mm se lavó en un líquido de inmersión de 200 partes de agua por 10 minutos a 35°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 100 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 40°C, después en el transcurso de 25 minutos se adicionaron a porciones en total 3,2 partes de bicarbonato de sodio y se ajustó un valor de pH de neutralización de 7,6. Al líquido de desacidificación se adicionaron 8 partes de colorante mixto 12hu y se curtió por 40 minutos a pH 7,5 y 40°C. Adicionando a porciones en total 8,7 partes de carbonato de sodio para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,6 - 9,8 y se batanó a 40°C durante 90 minutos se batanó. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un pH de 3,3.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua y 3 partes de recurtiente G12 durante 10 minutos a 30°C. Después de adicionar 4 partes de curtiente de cromo G24 y 1,5 partes de adyuvante HM6 se recurtió con cromo por 50 minutos a 30°C. A continuación se adicionó 1 parte de formiato de sodio y se batanó por 90 minutos. Después de adicionar 100 partes de agua se re-cromó por una noche. A continuación el líquido de inmersión se purgó y se lavó con 300 partes de agua durante 10 minutos a 45°C. En un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua, 1,5 partes de agente hidrófugo H5 se batanó durante 20 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 5 partes de curtiente polimérico G18, después de un tiempo para batanar de 5 minutos se efectuó la adición de 2 partes de recurtiente G5. Después de recurtir por 30 minutos más se adicionaron 2 partes de curtiente polimérico G19, se batanó 10 minutos y a continuación se adicionaron 5 partes de recurtiente G5. Después de recurtir por 60 minutos más se adicionaron 4 partes de agente hidrófugo H8, 6 partes de agente hidrófugo H2, 7 partes de agente hidrófugo H7 y 0,8 partes de adyuvante HM4 y se impregnó de grasa por 60 minutos a 45°C. A continuación se adicionaron 100 partes de agua y se batanó por 10 minutos a 60°C. Luego, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y en un líquido de inmersión preparado de nuevo a partir de 300 partes de agua y 0,15 partes de ácido fórmico se lavó durante 15 minutos. En un líquido de inmersión preparado de nuevo a partir de 150 partes de agua, 2 partes de agente hidrófugo H7 y 0,2 partes de adyuvante HM4 se batanó por 20 minutos a 30°C. Después de adicionar 5 partes del curtiente mineral G30 se fijó durante 90 minutos. Al final se lavó una vez con un líquido de inmersión de 300 partes de agua y 0,2 partes de ácido fórmico y una vez con un líquido de inmersión de 300 partes de agua y 0,1 partes de ácido fórmico respectivamente por 10 minutos a 30°C.

El cuero tinturado, recurtido e hidrofobizado de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó, se batanó en seco y se secó en bastidor de tensado.

Se obtuvo un cuero para prenda de vestir para motociclistas con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para prenda de vestir de motociclista, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

## Formulación para cuero de guantes 1:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de cabra curtido con cromo de manera usual, de un grosor de rebajo de 0,5-0,7 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación se batanó en un líquido de inmersión compuesto de 120 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 30 minutos se adicionaron a porciones en total 3,1 partes de bicarbonato de sodio. A continuación se adicionaron 3 partes de adyuvante HM2 y se batanó por 5 minutos. El pH del líquido de inmersión fue de 7,8. Al líquido de desacidificación se adicionaron 10 partes de colorante mixto 13hi y se tinturó por 40 minutos a pH 7,4 y 35°C. Adicionando a porciones en total 9 partes de carbonato de sodio, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,6 - 9,8 y se batanó a 35°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces con un líquido de inmersión respectivamente de 300 partes de agua y 1,5 partes de adyuvante de HM3 en total durante 50 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 3 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 3,4.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 1,5 partes de recurtiente G13 durante 60 minutos a 40°C. A continuación se adicionaron 1,5 partes de formiato de sodio. Después de batanar por 20 minutos más se adicionó 1 parte de bicarbonato de sodio y se batanó durante 30 minutos a 40°C. Al líquido de inmersión se adicionaron 6 partes de curtiente polimérico G18 y durante 40 minutos se batanó. Después se adicionaron 6 partes de recurtiente G3 y se recurtió por 30 minutos. A continuación se adicionaron 5 partes de agente hidrófugo H3, 2 partes de curtiente polimérico G19, 10 partes de recurtiente G9, 4

partes de agente para impregnar grasa F9 y 1 parte de carbonato de sodio y se recurtió por 120 minutos. Adicionando a porciones 3,5 partes de ácido fórmico en el transcurso de 45 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. A continuación se adicionaron 3 partes de agente hidrófugo H4 y se batanó por 20 minutos. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se lavó dos veces con un líquido de inmersión respectivamente de 300 partes de agua y 0,2 partes de ácido fórmico 15 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

Se obtuvo un cuero para guantes con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede prepararse un cuero para guantes tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a s 59k.

Formulación de cuero para guantes 2:

Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de cabra curtido con cromo de manera habitual, de un grosor de rebajo de 0,5-0,7 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 120 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 30 minutos se adicionaron a porciones en total 3,1 partes de bicarbonato de sodio. A continuación se adicionaron 3 partes de adyuvante de HM2 y se batanó por 5 minutos. El pH del líquido de inmersión fue de 7,8. Al líquido de desacidificación se adicionaron 8 partes de colorante mixto 13gz y se tinturó por 40 minutos a pH 7,4 y 35°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio sólido, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,6 - 9,8 y a 35°C se batanó durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó dos veces con un líquido de inmersión respectivamente de 300 partes de agua y 1,5 partes de adyuvante HM3 en total durante 50 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 1,3 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos se ajustó un pH de 5,8.

El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 150 partes de agua y 4 partes de agente hidrófugo H3 por 20 minutos. A continuación se adicionaron 8 partes de curtiembre polimérico G18 y se recurtió por 40 minutos. Después se adicionaron 8 partes de recurtiente G2 y se batanó durante 30 minutos a 40°C. A continuación se adicionaron 4 partes de agente hidrófugo H3, 0,5 partes de adyuvante HM4, 8 partes de recurtiente G9, 3 partes de agente para impregnar grasa F9 y 0,8 partes de carbonato de sodio y se recurtió por 120 minutos. Adicionando a porciones 3,5 partes de ácido fórmico, en el transcurso de 35 minutos se ajustó un valor de pH de 3,5. A continuación se adicionaron 3 partes de agente hidrófugo H7 y 3 partes de adyuvante HM4 y se batanó por 20 minutos. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se lavó dos veces con un líquido de inmersión respectivamente de 300 partes de agua y 0,2 partes de ácido fórmico durante 15 minutos.

El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.

Se obtuvo un cuero para guantes con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para guantes, tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

Formulación de cuero para guantes 3:

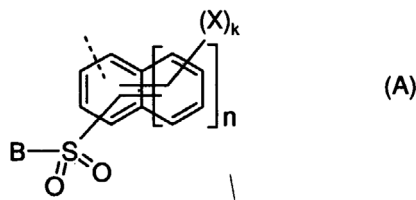
Un trozo de cuero de 100 partes en peso de un cuero de cabra curtido con cromo de manera usual, de un grosor de rebajo de 0,5-0,7 mm, se lavó en un líquido de inmersión de 300 partes de agua por 10 minutos a 30°C y a continuación en un líquido de inmersión compuesto de 120 partes de agua y 1,5 partes de formiato de sodio se batanó por 5 minutos a 35°C, después en el transcurso de 30 minutos se adicionaron a porciones en total 3,1 partes de bicarbonato de sodio. A continuación se adicionaron 3 partes de adyuvante HM2 y se batanó por 5 minutos. El pH del líquido de inmersión fue de 7,8. Al líquido de desacidificación se adicionaron 8,2 partes de colorante mixto 12hb y se tinturó por 40 minutos a pH 7,4 y 35°C. Adicionando a porciones en total 8 partes de carbonato de sodio sólido, para la fijación se ajustó el valor de pH del líquido de inmersión entre 9,6 - 9,8 y se batanó a 35°C durante 90 minutos. Después del cambio de líquido de inmersión se lavó tres veces respectivamente con 300 partes de agua en total durante 60 minutos a 40°C. En un líquido de inmersión de 200 partes de agua, adicionando a porciones en total 1,2 partes de ácido fórmico en el transcurso de 60 minutos, se ajustó un pH de 5,7.



- 5 El cuero tinturado de esta manera se batanó en un líquido de inmersión recién preparado de 100 partes de agua, 1 parte de agente hidrófugo H1 y 0,2 partes de adyuvante HM4 se batanó durante 20 minutos. A continuación se adicionaron 10 partes de agente hidrófugo H5 y se batanó por 5 minutos. Después se adicionaron 10 partes de curtiente polimérico G18 y se recurtió durante 55 minutos. Al líquido de recurtición se adicionaron 5 partes de agente hidrófugo H5, 8 partes de agente hidrófugo H1 y 0,8 partes de adyuvante HM4 y por 120 minutos se impregnó de grasa. Después de adicionar 100 partes de agua y de batanar por un tiempo de 20 minutos, adicionando a porciones 4 partes de ácido fórmico en el transcurso de 50 minutos, se ajustó un valor de pH de 3,5. Después el líquido de inmersión se purgó y el cuero se lavó dos veces con un líquido de inmersión respectivamente de 300 partes de agua y 0,2 partes de ácido fórmico durante 15 minutos.
- 10 El cuero tinturado, recurtido e impregnado de grasa de esta manera se guardó por una noche sobre soportes, a continuación se extendió estirado, se tensionó mojado y se secó en bastidor de tensado, se acondicionó, se estacó y se batanó en seco.
- 15 Se obtuvo un cuero para guantes, hidrofobizado, a base de polímero puro, con excelente solidez de color al lavado, al sudor, a la migración y al frote. De manera análoga puede producirse un cuero para guantes tinturado con uno de los colorantes de los ejemplos 1a a 59k.

REIVINDICACIONES

1. Método para tinturar cuero con al menos un colorante F, que tiene al menos un grupo de la fórmula A:



activable en condiciones alcalinas, donde

---- significa el enlace hacia la molécula de colorante,

5 X representa un residuo que atrae electrones,

k representa 1, 2 o 3,

n significa 0 o 1, y

B representa un grupo CH=CH<sub>2</sub> o un grupo CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Q, donde Q representa un grupo disociables en condiciones alcalinas,

10 el cual comprende el tratamiento del cuero con un líquido de inmersión acuoso, el cual contiene al menos un colorante F, a un valor de pH de 7,5 a 11.

2. Método según la reivindicación 1, en cuyo caso al menos uno de los residuos X en la fórmula A representa un grupo SO<sub>3</sub>H.

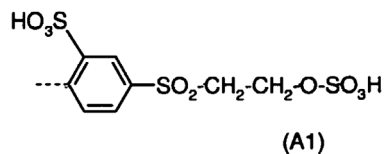
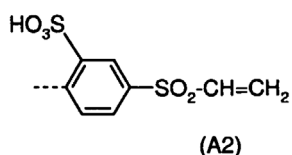
15 3. Método según la reivindicación 1 o 2, donde B en la fórmula A representa CH=CH<sub>2</sub>, un grupo CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-SO<sub>3</sub>H o un grupo CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C(O)CH<sub>3</sub>.

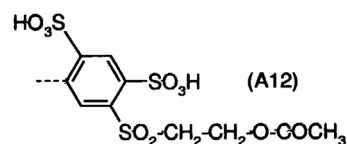
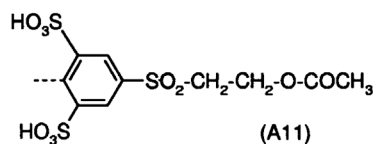
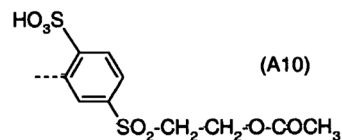
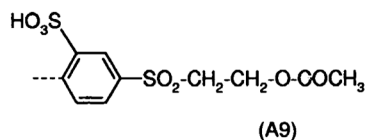
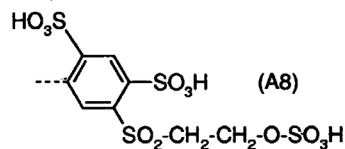
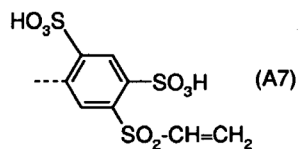
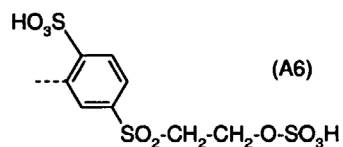
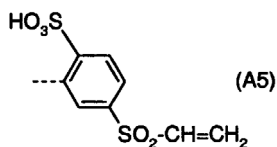
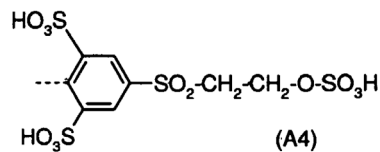
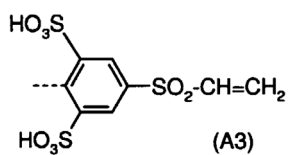
4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el grupo A está enlazado a la molécula de colorante por un grupo -NH- o -N=N-.

20 5. Método según la reivindicación 4, en cuyo caso el colorante F se selecciona entre los colorantes de la serie de ftalocianina, colorantes de antraquinona, azocolorantes, colorantes de formazán, colorantes de dioxazina, colorantes de actidina, colorantes de xanteno, colorantes de polimotina, colorantes de estilbena, colorantes de azufre y colorantes de triarilmetano.

6. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde n es = 0.

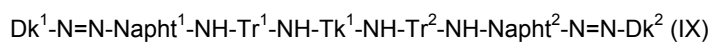
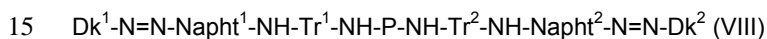
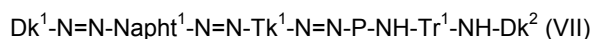
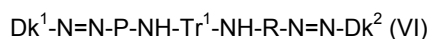
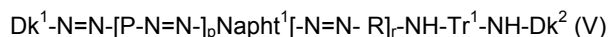
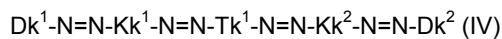
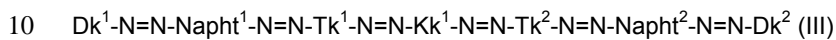
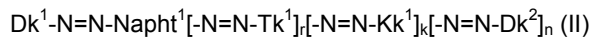
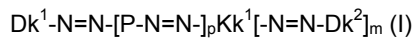
7. Método según la reivindicación 6, donde el residuo A se selecciona entre los siguientes residuos A1 a A12:





5

8. Método según una de las reivindicaciones precedentes, donde el colorante F se selecciona entre los colorantes de las fórmulas generales I a XV:



$Dk^1[-N=N-L]_k-NH-Tr^1-NH-M-N=N-Napht^1-N=N-P-NH-Tr^2-NH-[R-N=N-]_n Dk^2$  (X)

$Dk^1-N=N-Kk^1-N=N-Tk^1-NH-Tr^1-NH-Dk^2$  (XI)

$Dk^1-N=N-[P-N=N-]_p R-N=N-Kk^1[-N=N-Dk^2]_n$  (XII)

$Dk^1-N=N-Pir-A$  (XIII)

5  $Kk^3-N=N-Tk^1-N=N-Kk^1-N=N-A$  (XIV)

$Dk^1-N=N-P-N=N-Kk^1-N=N-R-N=N-Dk^2$  (XV)

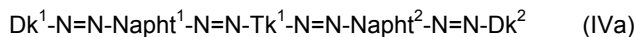
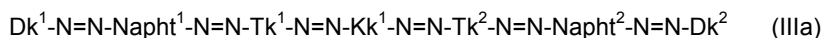
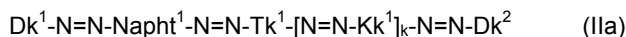
donde:

- k, n, p y r independientemente uno de otro representan 0 o 1 stehen, en cuyo caso k+n+r en la fórmula II es = 1, 2 o 3;
- 10 m significa 0, 1 o 2;
- $Dk^1, Dk^2$ , independientemente uno de otro, representan un residuo derivado de una amina aromática o significa un grupo de la fórmula A, en cuyo caso en las fórmulas I - XII y XV, respectivamente, al menos uno de los residuos  $Dk^1$  o  $Dk^2$  representa un residuo de la fórmula A
- 15  $Kk^1, Kk^2$ , independientemente uno de otro, representan un residuo aromático mono-, bi- o trivalente, derivado de benceno, naftalina, pirazol, quinolina, difenilamina, difenilmetano, pirimidina, piridina o difeniléter, el cual puede tener opcionalmente uno o varios de los siguientes residuos como sustituyentes:  $SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $CN$ ,  $CONH_2$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , halógeno, alquil-o de  $C_1-C_4$ , hidroxialquilo de  $C_1-C_4$ , carboxi-alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ , alquil- $C_1-C_4$ -amino, dialquil- $C_1-C_4$ -amino, alquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilo, dialquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilo, alquil- $C_1-C_4$ -carbonilamino, N-(alquil- $C_1-C_4$ -carbonil)-N-(alquil- $C_1-C_4$ -carbonil)amino, alquil- $C_1-C_4$ -aminocarboniloxi, dialquil- $C_1-C_4$ -aminocarboniloxi, alquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilamino, dialquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilamino, fenilaminocarboniloxi, fenilaminocarbonilamino, alcoxi- $C_1-C_4$ -carbonilamino,  $C_1-C_4$ -hidroxi- $C_1-C_4$ -alquilamino, carboxi-alquil- $C_1-C_4$ -amino, fenilcarbonilamino, alquil- $C_1-C_4$ -sulfonilo, hidroxi-alquil- $C_1-C_4$ -sulfonilo, alquil- $C_1-C_4$ -aminosulfonilo, alquil- $C_1-C_4$ -sulfonilamino, fenilsulfonilo, fenilsulfonilamino, formamida, un residuo de la fórmula  $SO_2NR^{56}R^{57}$ , donde  $R^{56}$  y  $R^{57}$  independientemente uno de otro representan hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , formilo, alquil- $C_1-C_4$ -carbonilo, alquil- $C_1-C_4$ -oxicarbonilo,  $NH_2-CO$  o alquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilo, alquil- $C_1-C_4$ -aminosulfonilamino, di- alquil- $C_1-C_4$ -aminosulfonilamino, fenilsulfonilamino, el cual puede tener en el anillo de fenilo uno o dos sustituyentes, seleccionados entre alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$  o halógeno, o heterocíclico de 5 o 6 miembros, el cual está sustituido opcionalmente por 1, 2 o 3 de los siguientes residuos:  $OH$ , halógeno, alquilo de  $C_1-C_4$  o fenilo, en cuyo caso el heterocíclico aromático de 5 miembros tiene en el nitrógeno opcionalmente un grupo fenilo o un grupo naftilo, que puede tener opcionalmente uno o dos de los siguientes residuos:  $OH$ ,  $SO_3H$ , alquilo de  $C_1-C_4$ , y/o alcoxi de  $C_1-C_4$ ;
- 20
- 25
- 30
- 35  $Kk^3$  representa un residuo monovalente derivado de benceno, pirimidina, piridina o naftalina, el cual tiene opcionalmente 1 o 2 grupos hidroxisulfonilo y opcionalmente 1, 2 o 3 sustituyentes más, seleccionado entre  $SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $CN$ ,  $-CONH_2$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , halógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , hidroxialquilo de  $C_1-C_4$ , carboxi-alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ , alquil- $C_1-C_4$ -amino, dialquil- $C_1-C_4$ -amino, alquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilo, dialquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilo, alquil- $C_1-C_4$ -carbonilamino, N-(alquil- $C_1-C_4$ -carbonil)-N-(alquil- $C_1-C_4$ -carbonil)amino, alquil- $C_1-C_4$ -aminocarboniloxi, dialquil- $C_1-C_4$ -aminocarboniloxi, alquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilamino, dialquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilamino, fenilaminocarboniloxi, fenilaminocarbonilamino, alcoxi- $C_1-C_4$ -carbonilamino, hidroxi- $C_1-C_4$ -alquil- $C_1-C_4$ -amino, carboxi-alquil- $C_1-C_4$ -amino, fenilcarbonilamino, alquil- $C_1-C_4$ -sulfonilo, hidroxi-alquil- $C_1-C_4$ -sulfonilo, alquil- $C_1-C_4$ -aminosulfonilo, alquil- $C_1-C_4$ -sulfonilamino, fenilsulfonilo, fenilsulfonilamino, formamida, un residuo de la fórmula  $SO_2NF^{56}F^{57}$ , donde  $R^{56}$  y  $R^{57}$  independientemente uno de otro representan hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , formilo, alquil- $C_1-C_4$ -carbonilo, alquil- $C_1-C_4$ -oxicarbonilo,  $NH_2-CO$  o alquil- $C_1-C_4$ -aminocarbonilo, alquil- $C_1-C_4$ -aminosulfonilamino, di- alquil- $C_1-C_4$ -aminosulfonilamino, fenilsulfonilamino, el cual puede tener uno o varios sustituyentes en el anillo de fenilo, seleccionado entre alquilo de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$  o halógeno, o heterocíclico de 5 o 6 miembros, el cual está sustituido opcionalmente por 1, 2 o 3 de los siguientes residuos:  $OH$ , halógeno, alquilo de  $C_1-C_4$  o fenilo, en cuyo caso el heterocíclico aromático de 5 miembros tiene en
- 40
- 45
- 50

el nitrógeno opcionalmente un grupo de fenilo o grupo de naftilo, que opcionalmente puede tener uno o dos de los siguientes residuos: OH, SO<sub>3</sub>H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

- 5 Tk<sup>1</sup>, Tk<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, representan un residuo aromático bivalente que se deriva de benceno, difenilamina, difenilo, difenil-metano, 2-fenilbencimidazol, fenilsulfonilbenceno, fenilaminosulfonilbenceno, estilbenceno o fenilaminocarbonilbenceno, que pueden tener opcionalmente uno o varios de los siguientes residuos como sustituyentes: SO<sub>3</sub>H, COOH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, halógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 10 L, M, P y R, independientemente uno de otro, representan un residuo aromático bivalente que se deriva de benceno o naftalina, que opcionalmente pueden tener uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 de los siguientes residuos como sustituyentes: SO<sub>3</sub>H, COOH, CN, CONH<sub>2</sub>, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, halógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxi-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino, N-(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonil)-N-(alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonil)amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarboniloxi, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarboniloxi, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilamino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilamino, fenilaminocarboniloxi, fenilaminocarbonilamino, alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-hidroxi-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, carboxi-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, fenilcarbonilamino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, hidroxi-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilamino, fenilsulfonilo, fenilsulfonilamino, formamida, un residuo de la fórmula SO<sub>2</sub>NR<sub>56</sub>R<sub>57</sub>, donde R<sub>56</sub> y R<sub>57</sub>, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, formilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-carbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-oxicarbonilo, NH<sub>2</sub>-CO o alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminocarbonilo, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilamino, di-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilamino, fenilsulfonilamino, que puede tener uno o dos sustituyentes en el anillo de fenilo seleccionados entre alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o halógeno, heterociclilo de 5 o 6, que puede estar sustituido opcionalmente por 1, 2 o 3 de los siguientes residuos: OH, halógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo, en cuyo caso el heterociclilo aromático de 5 miembros tiene opcionalmente en el nitrógeno un grupo fenilo o naftilo que puede tener opcionalmente uno o dos de los siguientes residuos: -OH, SO<sub>3</sub>H, alquil de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y/o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 25 Napht<sup>1</sup>, Napht<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, representan un residuo bivalente derivado de naftalina que tiene 1 o 2 grupos de hidroxisulfonilo y puede tener opcionalmente 1, 2 o 3 sustituyentes más seleccionados entre OH, NH<sub>2</sub>, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, dialquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-amino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-sulfonilamino, fenilsulfonilamino, 4-metilfenilsulfonilamino, alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilo, di-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-aminosulfonilo, fenilaminosulfonilo, 4-metilfenilaminosulfonilo y residuos NHC(O)R<sub>x</sub>, donde R<sub>x</sub> representa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, maleinilo o fenilo;
- 30 Pyr representa pirazol-1,4-diilo, el cual está enlazado con el átomo de nitrógeno al grupo A y opcionalmente tiene uno o dos sustituyentes que se seleccionan entre halógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi o alcoxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 35 Tr<sup>1</sup>, Tr<sup>2</sup>, independientemente uno de otro, representan un residuo 1,3,5-triazin-2,4-diilo, el cual tiene además opcionalmente un átomo de halógeno, un grupo metilo o un grupo metoxi como sustituyentes, y los complejos metálicos de estos colorantes.
- 40 **9.** Método según una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso se trata primero el cuero con el líquido de inmersión acuoso que contiene al menos un colorante F, a un valor de pH en el rango de 3 a 6,5 y a continuación se ajusta un valor de pH de al menos 7,5 en el líquido de inmersión.
- 10.** Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, en cuyo caso la tinturación se realiza como método de una etapa.
- 45 **11.** Método según una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso la tinturación se realiza antes de la recurtición.
- 12.** Método según una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso la tinturación se efectúa a temperaturas en el rango de 10 a 60°C.
- 50 **13.** Uso de colorantes F, tal como se define en la reivindicación 1 que tienen al menos uno de los grupos activables en condiciones alcalinas de la fórmula A, y de sus mezclas para tinturar cuero a pH 7,5 a 11.

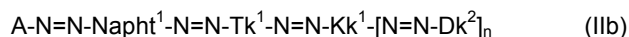
14. Colorantes F de las fórmulas generales IIa, IIIa o IVa



5 donde  $Dk^1$ ,  $Dk^2$ ,  $Napht^1$ ,  $Napht^2$  y  $Kk^1$  tienen significados mencionados previamente,  $k$  representa 0 o 1, y

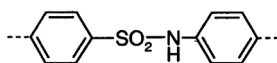
donde  $Tk^1$  y  $Tk^2$ , independientemente uno de otro, representa un residuo bivalente, derivado de difenilo, difenilmetano, 2-fenilbenzimidazol, fenilsulfonilbenceno, fenilaminosulfonilbenceno, difenilamina, estilbena o fenilaminocarbonilbenceno, que opcionalmente puede tener uno o varios de los siguientes residuos como sustituyentes:  $SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , halógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , en cuyo caso  $Tk^1$  en la fórmula IIa no  
10 representa un residuo derivado de difenilamina, si  $k$  es = 0, y en cuyo caso uno o ambos residuos  $Dk^1$  y  $Dk^2$  representan un residuo de la fórmula A, como se define en la reivindicación 1.

15. Colorantes F de la fórmula general IIb,



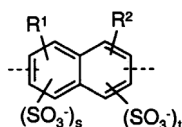
donde A,  $Dk^2$ ,  $Napht^1$  y  $Kk^1$  tienen los significados nombrados previamente,  $n$  representa 0 o 1, y donde  $Tk^1$   
15 representa un residuo bivalente, derivado de difenilo, difenilmetano, 2-fenilbenzimidazol, fenilsulfonilbenceno, fenilaminosulfonilbenceno, difenilamina, estilbena o fenilaminocarbonilbenceno, que opcionalmente puede tener uno o varios de los siguientes residuos:  $SO_3H$ ,  $COOH$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , halógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , en cuyo caso  $Tk^1$  no representa un residuo derivado de difenilamina, si  $n$  es = 0, y en cuyo caso el residuo  $Dk^2$  también representa un residuo de la fórmula A, tal como se define en la reivindicación 1.

20 16. Colorantes según la reivindicación 14 o 15, donde  $Tk^1$  y/o  $Tk^2$  en las fórmulas IIa, IIb, IIIa o IVa representa un residuo de la fórmula general



donde representan los enlaces hacia los grupos azo.

25 17. Colorantes según una de las reivindicaciones 14 a 16, donde  $Napht^1$  y/o  $Napht^2$  representa un residuo bivalente de la fórmula general,



donde  $R^1$  y  $R^2$  independientemente uno de otro significan hidrógeno,  $OH$ ,  $NH_2$  o  $NHC(O)R^3$ , donde  $R^3$  representa hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_4$ , maleinilo o fenilo, y al menos uno de los residuos  $R^1$  y  $R^2$  es distinto de hidrógeno,

---- representa los enlaces hacia los grupos azo,  $s$  y  $t$  representan 0 o 1 y la suma  $s + t$  tiene el valor 1 o 2.

30 18. Colorantes según una de las reivindicaciones 14 a 17, donde uno o ambos residuos  $Dk^1$  y  $Dk^2$  representa uno de los residuos A1 a A12 definidos en la reivindicación 7.

19. Cuero tinturado que puede obtenerse mediante un método de tintura según una de las reivindicaciones 1 a 12.

20. Cuero según la reivindicación 19, para los segmentos de los guantes, calzado, automóviles, prendas de vestir o muebles.