



190374

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES NEGROS PARA CUERO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.-G, domiciliada en Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de invención del presente procedimiento son los trisazocolorantes que resultan eminentemente apropiados para teñir de negro el cuero. Otro objeto de invención ulterior, es el procedimiento de preparación para los nuevos colorantes de cuero, a base de materias de partida económicas, conforme a un método operatorio técnicamente sumamente sencillo. De la siguiente descripción resultan otros puntos característicos ulteriores del invento.

5.

10.

15.

La preparación de colorantes celulósicos negros por reacción sucesiva de 4,4'-diaminodifenilcompuestos tetrazotados con ácido 1,8-aminonaftol-3,6-disulfónico en medio ácido y de aminobenzolcompuestos diazotados en medio alcalino, y copulación final del disazodiazocompuesto que se va formando así, con 1,3-diaminocompuestos de la serie de los bencoles, es conocida de antiguo. Para que los trisazocolorantes obtenibles de acuerdo con este



190374

- procedimiento presenten buena afinidad para la fibra celulósica, deben emplearse para la preparación de los mismos los 4,4'-diaminodifenilcompuestos, conocidos al técnico como "substantivos", es decir -además del 4,4'-diaminodifenilo mismo- aún los derivados del 4,4'-diaminodifenilo, substituidos en posición - 3,3' por vg. halógeno, grupos metilo, -metoxi, ó -ácido sulfónicos;
5. sabido es que los 4,4'-diaminodifenilderivados substituidos en posición - 2,2' son mucho menos substantivos, no entrando en consideración para la preparación de los colorantes celulósicos negros, antes citados. Se recomienda, además, para la preparación de colorantes celulósicos, el empleo de diazocompuestos no sulfados de la serie de los benzoles. Los colorantes celulósicos negros de esta índole resultan muy bien adecuados para teñir el cuero al cromo. Pero sobre el cuero agamuzado presentan un matiz negro no deseado, rojizo y vacío. Si bien se logra mediante
10. adición a la mezcla de colorantes verdes, hacer más hermoso el matiz de las coloraciones del cuero, no obstante las adiciones acusan, como es natural, debido a su muy diferente constitución química, solideces diferentes, de manera que los cueros teñidos producidos a base de estas mezclas sufren en el uso rápidamente una alteración de su matiz primitivo, ya que con el tiempo va destacándose de modo preponderante una componente de la mezcla de colorantes. El empleo de diazobenzolcompuestos sulfados para la constitución de los trisazocolorantes sólo aumenta la hidrosolubilidad de los compuestos, pero no es apto para mejorar el matiz,
15. no pudiendo por lo tanto vencer la dificultad reseñada en último lugar. Por esta razón, recientemente han sido recomendados frecuentemente los productos de transformación de los trisazocolorantes arriba descritos como colorantes de cuero. Así han sido escogidas, entre otro para influir en el matiz y las propiedades tin-
- 20.
- 25.
- 30.

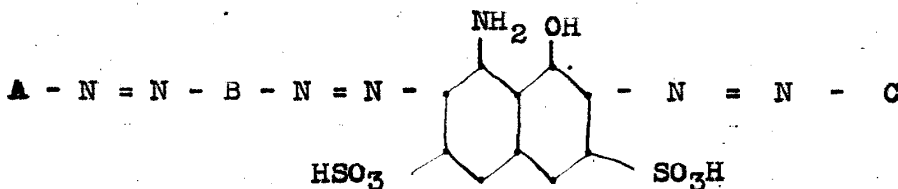


190374

tóreas con constitución por lo demás análoga, otras componentes finales, por ejemplo en vez de 1,3-diaminobenzol el 1-oxi-3-aminobenzol mucho más costoso, el cual suministra no obstante negro para cuero de un verde demasiado intenso, o incluso productos de transformación de este costoso compuesto como vg. el

5. 1-oxi-3-fenilaminobenzol. Han sido asimismo propuestos ya productos de transformación del 1,3-diaminobenzol mismo como componentes finales, vg. 1-amino-3-dialquilaminobenzoles y, además, 1-amino-3-aril-, o respectivamente, aralquil-, o respectivamente
10. -alquilsulfamidobenzoles que -si bien están basados técnicamente, como el 1,3-diaminobenzol, en el económico 1,3-dinitrobenzol- sin embargo no pueden ser preparados como aquél por simple reducción total de los grupos nitro, sino que deben someterse, primero, a un reducción parcial para transformarlos en 1-amino-3-nitrobenzol, seguidamente a la alquilación, o respectivamente, acilación
15. y a continuación a una nueva reducción del grupo nitro remanente, de modo que también estas combinaciones no pueden considerarse, en comparación con el 1,3-diaminobenzol y sus homólogos, como compuestos baratos.

20. Ahora bien, se ha hecho la sorprendente observación que se logra, de la manera técnicamente más sencilla, obtener colorantes para cuero aptos para teñir de un negro intenso, especialmente el cuero agamuzado o aterciopelado, si se trata los trisazocolorantes obtenibles según la norma operatoria arriba expuesta, correspondientes a la fórmula general
- 25.



30.



190374

en la cual significan

- A el radical de un 1,3-diaminocompuesto primario, no sulfado, de la serie de los benzoles,
- B el radical de un 4,4'-diaminocompuesto sustantivo tetrazotado de la serie de los difenilos, y
5. C el radical de un ácido aminobenzolsulfónico diazotado que puede contener los sustituyentes usuales en los azocolorantes,
- con no esencialmente más, hasta no esencialmente menos, que
10. una cantidad molecular de derivados, aptos para reaccionar, de ácidos aromáticos de la serie de los benzoles.
- Los trisazocolorantes que son empleados conforme al invento se caracterizan porque se emplean para su constitución, de cuyo conocida, un 1,3-diaminobenzolcompuesto primario no sulfado,
15. un 4,4'-diaminodifenilcompuesto sustantivo, por lo cual sólo se entienden los derivados del difenilo mismo, o sea la bencidina y sus derivados substituidos en posición-3,3', como ya se ha explicado más arriba, y un aminocompuesto sulfado de la serie de los benzoles, por los cuales han de entenderse, aparte
20. de los ácidos aminobenzolsulfónicos sencillos, asimismo los substituidos en el anillo bencénico vg. por halógeno, grupos alquilo, -alcoxi, o -nitro. Al efecto son tenidos en consideración como componente final más sencilla y económica, el 1,3-diaminobenzol, el 1,3-diamino-4-metilbenzol, y el 1,3-diamino-
25. -4-clorobenzol en primera línea. Por derivados, aptos para reaccionar, de ácidos aromáticos de la serie de los benzoles han de entenderse, por una parte, los halogenuros de benzoilo, de preferencia, cloruros de benzoilo y anhídridos benzolcarboxílicos, por la otra, haluros de ácido benzolsulfónico, preferente-
30. mente cloruros de ácido benzolsulfónico, todos los cuales pueden



- contener en el anillo bencénico aún los sustituyentes usuales en los azocolorantes como, por ejemplo, halógeno, grupos alquilo, -alcoxi, o -nitro. Entre los cloruros de ácido benzolcarboxílico suministran los substituidos negativamente en el anillo bencénico por halógeno y/o grupos nitro, colorantes de cuero, intensos, muy valiosos. Se ha de dar preferencia no obstante, debido particularmente a su fácil accesibilidad y baratura, a los halogenuros de ácido fenilsulfónico, puesto que los colorantes preparados con los mismos suministran coloraciones de cuero uniformes y sólidas al frote, particularmente favorables.

- La reacción de los derivados ácidos aromáticos, aptos para reaccionar, de la serie de los benzoles con el trisazocolorante a emplear conforme al presente invento, tiene lugar convenientemente en medio acuoso y a temperatura aumentada, por ejemplo a 40-100° C bajo agitación, eventualmente en presencia de medios fijadores de ácido mineral, como acetatos alcalinos, carbonatos alcalinos, ó álcalis cáusticos. Por variación de la cantidad empleada de derivados, aptos para reaccionar, de ácidos benzolcarboxílico, o respectivamente, -sulfónico, puede influirse -dentro de ciertos límites- en el matiz de coloración de los productos finales, a cuyo efecto, por ejemplo al emplearse cloruro de ácido 4-metilbenzolsulfónico, una cantidad de menos de 1 mol por mol de trisazocolorante varía el matiz de coloración más hacia el rojo; de más que un mol, más hacia el verde, de manera que uno tiene la posibilidad, dentro de ciertos límites, de graduar exactamente el deseado matiz negro del producto final. Al efecto, la desviación de la cantidad teórica no debe ser esencial, pudiendo emplearse por ejemplo un 70-100 % de la cantidad molecular en trisazocolorante. Este sencillo método para la graduación del matiz deseado, como es natural ofrece la



190374

gran ventaja de solidez uniforme y desgaste uniforme de la coloración del cuero en el uso.

5. Los nuevos colorantes tienen el cuero agamuzado en matices de un negro extraordinariamente saturado, llano, intenso y florido, de buena solidez al frote. Este resultado es tanto más sorprendente cuanto que los colorantes conocidos comparables, constituidos con *vg.* 1-amino-3-fenilsulfamido-benzol como componente final, dan sobre cuero agamuzado matices menos intensos, vacíos, a menudo de un gris negruzco, y poco sólidos al desgaste por el frote. Con 10. miras a este sorprendente resultado no se puede indicar la fórmula exacta de la estructura de los productos finales, ya que la molécula del ~~tiazocolorante~~ colorante contiene varios grupos amino que eventualmente pudiesen reaccionar con los derivados, aptos para reaccionar, de los ácidos benzolcarboxílicos, o -sulfónicos. Al efecto acusan 15. los productos reaccionales según el invento, en el cromatograma de la solución acuosa en óxido de aluminio un comportamiento por completo uniforme.

20. Los nuevos colorantes de cuero representan en estado seco polvos negros que se disuelven en el agua con un color negro, más o menos violáceo hasta verdoso, y en ácido sulfúrico concentrado con un color azul, tificando el cuero, particularmente el cuero agamuzado, en la cuba a 50-70° de medio acuoso, neutro hasta débilmente ácido, según el método tintóreo usual, en matices negros llanos, intensos y sólidos al frote.

25. Los siguientes Ejemplos ilustran la invención, sin limitarla. Las partes son partes en peso y las temperaturas centígrados. Las partes en peso tienen, con respecto a partes en volumen, la relación de kilogramo a litro.

EJEMPLO 1.

30. 18,4 partes de 4,4'-diaminodifenilo son tetrazotadas de modo

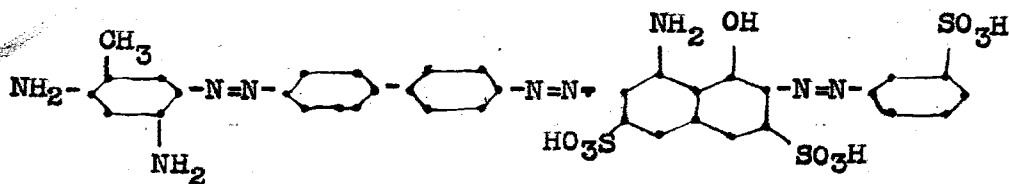


190374

conocido, y copuladas en solución ácida con 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico. Después de haberse terminado la formación del monoazocolorante, se hace afluir el diazoniocompuesto a base de 17,3 partes de ácido 1-aminobenzol-3-sulfónico, y seguidamente 30 partes de carbonato sódico, disueltas en 150 partes de agua. Después de terminada la copulación se adicionan 12,2 partes de 4-metil-1,3-diaminobenzol, disueltas en 150 partes de agua a 40°. El trisazocolorante de la fórmula

5.

10.



15.

se va formando rápidamente. Se calienta a 60° adicionando, con reacción ligeramente alcalina al tornasol, 15 partes de cloruro de ácido benzolsulfónico, dejando afluir 8 partes de carbonato sódico en 50 partes de agua. El olor característico a cloruro de ácido benzolsulfónico va desapareciendo pronto. Se aísla el colorante formado mediante 20 partes de ácido clorhídrico concentrado y sal común, se filtra y se seca. Constituye un polvo negro grisáceo, que se disuelve en agua con un color negro, y en ácido sulfúrico concentrado con un color azul. Aplicado al cuero agamuzado de becerro proporciona un negro saturado intenso, el cual, en el frote posterior, no sufre merma de intensidad de color.

20.

25.

Si se substituye en el presente Ejemplo las 18,4 partes de 4,4'-diaminodifenilo por 21,2 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-difenilo, 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo, 25,3 partes de 4,4'-diamino-3,3'-diclorodifenilo, 26,4 partes de ácido 4,4'-diaminodifenil-3-sulfónico, ó 34,4 partes de ácido

30.

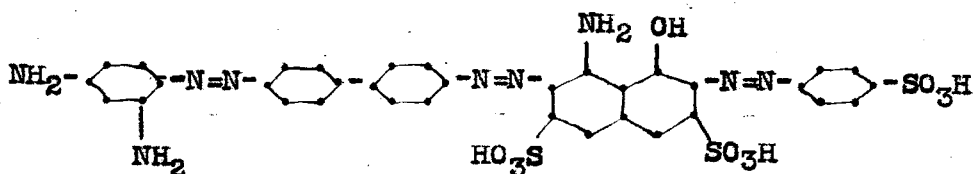


190374

4,4'-diaminodifenil-3,3'-disulfónico, entonces se llega a trisazo-colorantes de un semejante matiz negro intenso y similares propiedades.

EJEMPLO 2.

5. A una solución del trisazocolorante de la fórmula



10.

que es obtenido conforme a las indicaciones del Ejemplo 1, tetrazotando a este efecto, 18,4 partes de 4,4'-diaminodifenilo,

15.

copulando primero en solución ácida con 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico, copulando el producto intermedio obtenido en solución alcalina con el diazonio compuesto a base de 17,3 partes de ácido 1-aminobenzol-4-sulfónico y

20.

copulando el diazodisazocolorante obtenido con 10,8 partes de 1,3-diaminobenzol, se adicionan virtiendo a 75° bajo buena agitación 15,6 partes de cloruro de ácido 4-metilbenzolsulfónico. El ácido que se va originando con la reacción, es neutralizado por paulatina adición de 8 partes de carbonato sódico en 70 partes de agua. Al cabo de 15 minutos ya no se puede comprobar cloruro de

25.

ácido 4-metilbenzolsulfónico alguno. El colorante formado es precipitado mediante sal común, añadiendo a gotas 24 partes de ácido clorhídrico concentrado hasta reacción ligeramente ácida, separándolo por filtración. El nuevo colorante secado forma un polvo negro grisáceo. Se disuelve en el agua con un color negro y en ácido sulfúrico concentrado con un color azul. Sobre los

30.

cueros agamuzados y graneados curtidos al cromo, y en los cueros



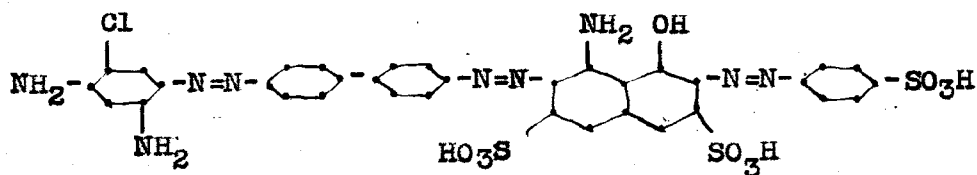
190374

de curtición vegetal, proporciona unos negros vivos e intensos. Los cueros agamuzados se distinguen por una eminente solidez al pulimento o frote.

5. Se obtienen colorantes similares del mismo intenso matiz negro y de semejantes propiedades buenas, si se emplean en lugar de las 15,6 partes de cloruro de ácido 4-metilbenzolsulfónico, vg. 15 partes de cloruro de ácido benzolsulfónico, 15,5 partes de la mezcla técnica de cloruro de ácido 2- y 4-metilbenzolsulfónico, 19 partes de cloruro de ácido 4-clorobenzolsulfónico, 10. 21 partes de cloruro de ácido 3,4- ó 2,5-diclorobenzolsulfónico, 24 partes de cloruro de ácido 2,4,5-triclorobenzolsulfónico, 21,8 partes de cloruro de ácido 4-carbometoxiaminobenzolsulfónico, 18,7 partes de cloruro de ácido 3- ó 4-nitrobenzolsulfónico, 20 partes de cloruro de ácido 4- ó 6-metil-3-nitrobenzolsulfónico, 15. 23 partes de cloruro de ácido 4- ó 6-cloro-3-nitrobenzolsulfónico, 18,7 partes de cloruro de ácido benzolsulfónico-3-ácido carboxílico, ó 23,4 partes de cloruro de ácido 4-clorobenzolsulfónico-3-ácido carboxílico, para la aroilación.

EJEMPLO 3.

20. Una solución, preparada con arreglo a las indicaciones del Ejemplo 1, del trisazocolorante de la fórmula



25.

- el cual es preparado por tetrazotación de 18,4 partes de 4,4'-diaminofenilo, copulación ácida a 31,9 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico, copulación ulterior alcalina a la 30. sosa con el diazonio compuesto a base de 17,3 partes de ácido



190374

- 1-amino-benzol-4-sulfónico, y copulación del diazodisazcolorante, así obtenido, con 14,3 partes de 4-cloro-1,3-diaminobenzol, es calentada a 70^o y mezclada bajo buena agitación con 14 partes de cloruro de benzoilo. Seguidamente es adicionada a gotas una solución de 12,5 partes de bicarbonato sódico en 250 partes de agua, de manera que la solución siempre presenta ligera reacción alcalina al tornasol. El cloruro de benzoilo queda consumido después de un tiempo breve. Se mezcla con un 25 % de sal común, calculado sobre el volumen de la solución de colorante, se hace enfriar a 15^o, graduando a ligera acidez mediante 22 partes de ácido clorhídrico conc., y se separa por filtración el colorante segregado. Secado y molido constituye un polvo de color negro grisáceo, el cual se disuelve en el agua con un color negro, y en ácido sulfúrico conc. con un color azul, tiñendo el cuero engamuzado y graneado, curtidos al cromo, en matices de un negro intenso. La coloración atercippelada resulta bien sólida al pulimento o frote.

- De emplearse en este Ejemplo en vez de las 14 partes de cloruro de benzoilo, 18,5 partes de cloruro de 3-, ó 4-nitrobenzoilo, 17,3 partes de cloruro de 2-, ó 4-clorobenzoilo, 20,8 partes de cloruro de 2,4-diclorobenzoilo, 21,8 partes de cloruro de 4-cloro-3-nitrobenzoilo, ó 17,05 partes de cloruro de anisoilo, entonces se obtienen igualmente colorantes para cuero, aptos para teñir de un negro intenso, con similares propiedades buenas.

25. EJEMPLO 4.

- 10 partes del colorante obtenible de acuerdo con el Ejemplo 2, son disueltas en 500 partes de agua hirviendo y diluidas en el tonel-batán a 750 partes en volumen de 65^o. Se añaden 100 partes de cuero agamuzado, curtido al cromo, tiñendo en baño neutro durante una hora. Después de este lapso de tiempo se vuelve, en



190374

caso necesario, a calentar a 50^o, adicionando 5 partes de ácido fórmico al 85 % y se tñe durante otra hora más en baño ácido. Después del teñido se engrasa, se seca y se sigue terminando la elaboración del modo usual. El cuero queda teñido en vivos matices negros uniformes, que no sufren ni siquiera al pulimentar o frotamiento ulterior ninguna apreciable merma de la intensidad de coloración.

5.

En el siguiente Cuadro se enumera, para la ilustración ulterior del presente invento, un número de colorantes que son preparados con arreglo al procedimiento de preparación de los Ejemplos anteriores.

10.

Ejemplo No	1,3-diaminobenzolcompuerto (A)	Tetrazocompuerto a base de (B)	Diazocompuerto a base de (C)	Agente de arrojación	Matiz sobre cuero agamuzado
1	1,3-diaminobenzol	4,4'-diaminodifenilo	ácido 4-metil-1-aminobenzol-3-sulfónico	cloruro de ácido 4-metilbenzol-sulfónico	negro
2	"	4,4'-diamino-3,3'-dimetildifenilo	ácido 2-metil-1-aminobenzol-5-sulfónico	cloruro de ácido 4-clorobenzolsulfónico	"
3	4-cloro-1,3-diaminobenzol	4,4'-diaminodifenilo	ácido 1-aminobenzol-2,5-disulfónico	"	"
4	1,3-diaminobenzol	4,4'-diaminodifenilo	ácido 4-cloro-1-aminobenzol-3-sulfónico	cloruro de benzolilo	"
5	4-cloro-1,3-diaminobenzol	"	ácido 1-aminobenzol-4-sulfónico	cloruro de ácido 4-metilbenzol-sulfónico	"



Ejemplo Nº	1,3-diamino- benzolcom- puesto (A)	Tetrazocom- puesto a ba- se de (B)	Diazocom- puesto a ba- se de (C)	Agente de aroilación	Matiz so- bre cuero agamuzado
6	1,3-diamino- benzol	4,4'-diami- nodifenilo	ácido 1-ami- no-2-metoxi- benzol-5- -sulfónico	cloruro de ácido 4-me- tilbenzol- -sulfónico	negro
7	"	4,4'-diami- no-3,3'-di- clodifenilo	ácido 1-ami- nobenzol-4- -sulfónico	cloruro de benzoilo	"
8	"	"	"	cloruro de ácido 4-me- tilbenzol- sulfónico	"
9	"	ácido 4,4'- -diaminodi- fenil-3-sul- fónico	"	cloruro de ácido 3,4,5- -tricloro- -benzolsul- fónico	"
10	"	"	ácido 1-ami- nobenzol-2- -sulfónico	cloruro de 3-nitroben- zoilo	"
11	"	4,4'-diami- nodifenilo	ácido 2-clo- ro-1-amino- benzol-5- -sulfónico	cloruro de ácido benzol- sulfónico	"
12	4-metil-1,3- -diaminiben- zol	"	"	cloruro de 3-metoxiben- zoilo	"
13	"	ácido 4,4'- -diaminodi- fenil-3,3'- -disulfónico	ácido 4-ace- tilamino-1- -aminoben- zol-2-sulfó- nico	cloruro de ácido 6-metil- -3-nitroben- zolsulfónico	"
14	"	"	ácido 4-clo- ro-1-amino- benzol-3-sul- fónico	cloruro de 4-cloro-3- -nitrobenzoilo	"
15	1,3-diamino- -benzol	4,4'-diami- no-3,3'-di- metoxidife- nilo	ácido 2,5- -dicloro-1- -aminoben- zol-4-sulfó- nico	cloruro de áci- do 4-metilben- zol-sulfónico	"
16	"	"	"	cloruro de 4-metilben- zoilo	"



190374

Ejem- plo Nº	1,3-diamino- -benzolcom- puesto (A)	Tetrazocom- puesto a ba- se de (B)	Diazocompues- to a base de (C)	Agente de aroilación	Matiz so- bre cuero agamuzado
17	1,3-diamino- benzol	4,4'-diamino- difenilo	ácido 4-ace- tilamino-1- -aminobenzol- -3-sulfónico	cloruro de ácido ben- zolsulfóni- co-3-carbo- xílico	negro
18	4-metil-1,3- -diaminoben- zol	"	ácido 1-ami- nobenzol-2,5- -disulfónico	cloruro de ácido 6- -cloro-3-ni- trobenzol- sulfónico	"
19	1,3-diamino- benzol	"	ácido 1-ami- nobenzol-3- -sulfónico	cloruro de ácido 4-ace- tilamino- -benzolsul- fónico	"
20	"	"	ácido 2,4- -dimetil-1- -aminobenzol- -6-sulfónico	bromuro de ácido 4-me- tilbenzol- -sulfónico	"

Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los Ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

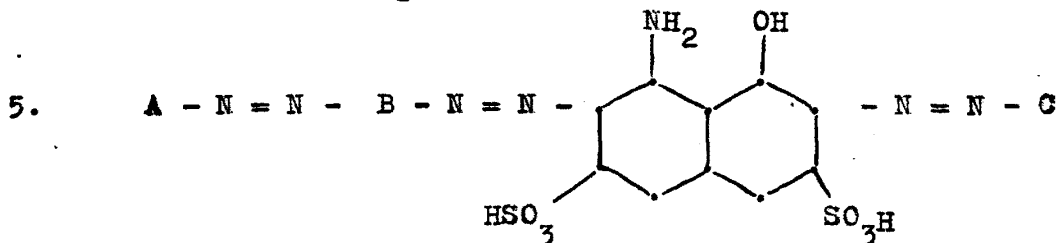
NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente Nº 39336, depositada en SUIZA en fecha 12 Noviembre 1948, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:



190374

1.- Procedimiento para la preparación de colorantes negros para cuero, caracterizado porque se trata 1 mol de un colorante de la fórmula general



en la cual significan

10. A el radical de un 1,3-diaminocompuesto primario, no sulfado de la serie de los benzoles,
 B el radical de un 4,4'-diaminodifenilcompuesto sustantivo tetrazotado, y
 C el radical de un ácido aminobenzolsulfónico diazotado,
 15. el cual puede estar substituído en el anillo bencénico con átomos o grupos usuales en los azocolorantes,
 con no esencialmente más, hasta no esencialmente menos, que una cantidad molecular de derivados, aptos para reaccionar, de ácidos aromáticos de la serie de los benzoles.

20. 2.- Procedimiento para la preparación de colorantes negros para cuero.

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

Madrid, a 11 de Noviembre de 1949.

J.R. GEIGY A.-G.

P.a. JAIME ISERN MIRALLES
P.P