



PATENTE DE INVENCION

Case 15-3061/a

1050/Dr. Zg/DM.

379536

SECCION TRONCA
GRADUACION P. C.
CLASE <u>609</u>
SUBCLASE <u>B</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
POLIAZOICOS.-

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.-

La finalidad de la presente invención son nuevos colorantes poliazoicos que, como componentes de copulación, contienen un compuesto 1,3-dihidroxi-hidroxi-metil-bencénico y que son excelentemente adecuados para teñir y estampar cuero. También, la invención se relacio-

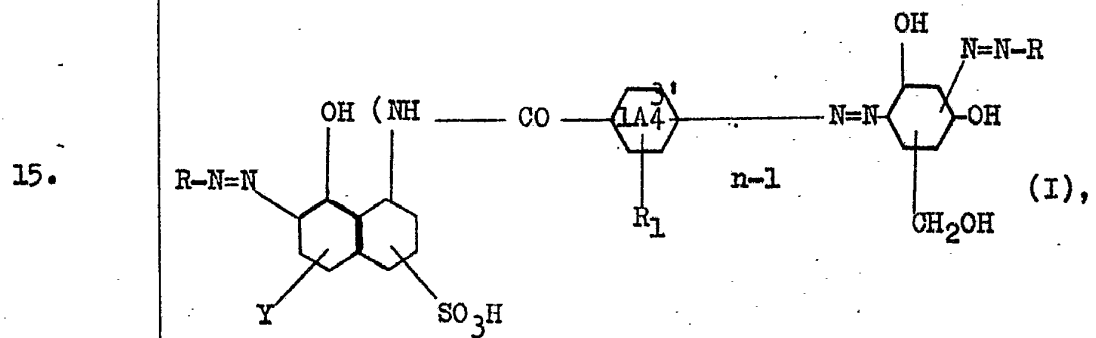


379536

na con un procedimiento para los nuevos colorantes poliazocicos.

5. El objeto de la invención son por lo tanto los nuevos y valiosos colorantes poliazocicos, obtenidos por copulación de un compuesto monoazocico de un ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-mono- y -disulfónico diazotado, respectivamente sus derivados 3'- y 4'-aminobenzoilamínicos, y un 1,3-dihidroxi-hidroximetil-benceno y con 1 a 2 moles de un compuesto diazocico arbitrario.

10. Buenos colorantes corresponden a la fórmula



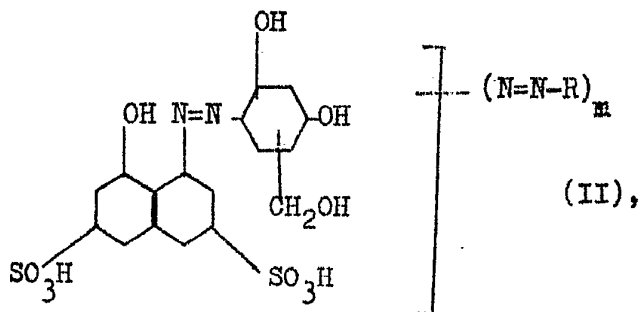
20. en la que n significa 1-2, R₁ se elige entre hidrógeno, halógeno y restos alquilo y alcoxi, en caso dado sustituidos, Y se elige entre hidrógeno y el grupo ácido sulfónico y R significa, en cada caso, el resto de un componente diazocico arbitrario.

25. El resto del compuesto diazo-dihidroxi-hidroximetil-bencénico puede enlazarse tanto en la posición 3'- como en la 4'- del anillo A.

Colorantes igual de buenos corresponden a la fórmula:

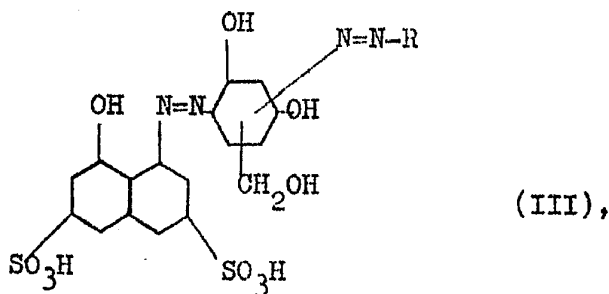


5.



en la que m significa 1-2, y a la fórmula:

10.



15.

20.

Los nuevos colorantes, por ejemplo, los colorantes poliazóicos de fórmula (I), se obtienen si el compuesto monoazóico de un ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-mono- y -disulfónico diazotado, respectivamente sus derivados 3'- y 4'-aminobenzoilamínico, y un 1,3-dihidroxi-hidroximetilbenceno, se copula con 1 a 2 moles de un compuesto diazóico arbitrario.

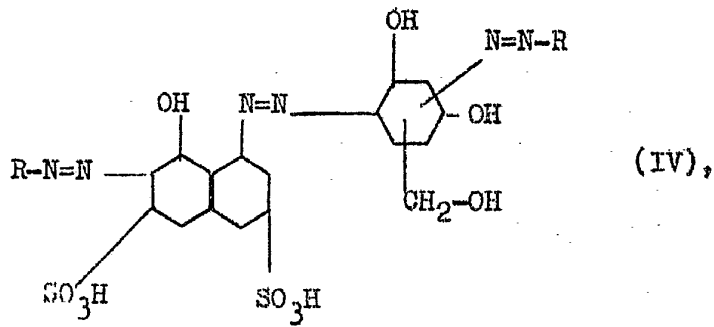
25.

Colorantes similares de buenos corresponden a la fórmula:

379536



5.



10.

Los restos de compuestos diazoicos R son por ejemplo, aquellos de aminobencenos, en caso dados sustituidos, aminonaftaleno, ácidos aminohidroxinaftalen-sulfónicos, que pueden estar sustituidos por halógeno, tal como cloro, bromo, flúor y por arilamino, alquilamino, azofenilo, azonaftilo y azodifenilo.

15.

Como constituyentes de los aminobencenos sean mencionados: halógeno, tal como cloro, bromo y flúor, los grupos nitro, ciano, carboxilo y ácido sulfónico, además, alquilo y alcoxi, en caso dado sustituidos, y grupos sulfonamida y carboxiamida, en caso dado sustituidos tanto por alquilo como por arilo, y grupos alquil- y arilsulfenilo, en caso dado sustituidos. Los restos alquilo y alcoxi pueden contener de 1 a 6 y preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono.

20.

25.

Si los restos alquilo están sustituidos, entonces contienen preferentemente halógeno, tal como cloro, bromo y flúor, los grupos ciano e hidróxilo y un resto arilo; en tales casos, estos significan un grupo aralquilo, por ejemplo, un resto bencilo. También los restos de los aminobencenos pueden estar sustituidos por razoarilo, tal como azofenilo, azonaftilo y azodifenilo.

30.

379536



Alquilo y alcoxi significan restos con 1 a 3 átomos de carbono preferentemente. Compuestos amino diazotables son; por ejemplo:

- el ácido 1-amino-4-nitrobenceno-2-sulfónico,
- el 1-amino-2-metil-4-nitrobenceno,
- 5. el 1-amino-2-cloro-4-metilbenceno,
- el 1-amino-2-carboxibenceno,
- el 1-amino-3-carboxibenceno,
- el 1-amino-4-carboxibenceno,
- el 1-amino-2-carboxi-5-clorobenceno,
- 10. el 1-amino-2-carboxi-5-nitrobenceno,
- el 1-amino-2-metoxi-4-clorobenceno,
- el ácido 1-amino-5-nitrobenceno-2-sulfónico,
- el ácido 1-amino-2-nitrobenceno-4-sulfónico,
- el ácido 1-amino-2-metilbenceno-5-sulfónico,
- 15. el ácido 1-amino-4-metilbenceno-2-sulfónico,
- el ácido 1-amino-5-metilbenceno-2-sulfónico,
- el ácido 1-amino-2,4-dimetilbenceno-6-sulfónico,
- el ácido 1-amino-4-metilbenceno-2,5-disulfónico,
- el ácido 1-amino-4-metilbenceno-3,5-disulfónico,
- 20. el 1-aminobenceno,
- el 1-amino-2-, -3- y -4-metilbenceno,
- el 1-amino-2-, -3- y -4-metoxibenceno,
- el 1-amino-2-hidroxi-3,5-dinitrobenceno,
- el 1-amino-2-clorobenceno,
- 25. el 1-amino-2-bromobenceno,
- el ácido 1-aminonaftalen-4-, -5-, -6- y -7-sulfónico, etc.

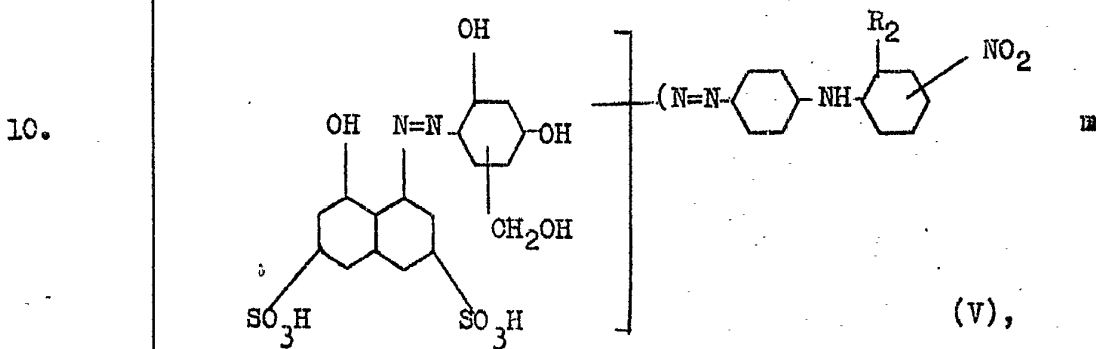
Los colorantes preferentes llevan en el significado de R de 1 a 2 veces el resto de un ácido difenilamin-sulfónico, por ejemplo de un ácido nitro-difenil-aminosulfónico, tal como el ácido 4'-nitro-difenil-amin-2'-sulfónico res-



pectivamente las correspondientes difenilaminas conteniendo grupos carboxilo, respectivamente las correspondientes difenilaminas libres de grupos ácido sulfónico y grupos carboxilo.

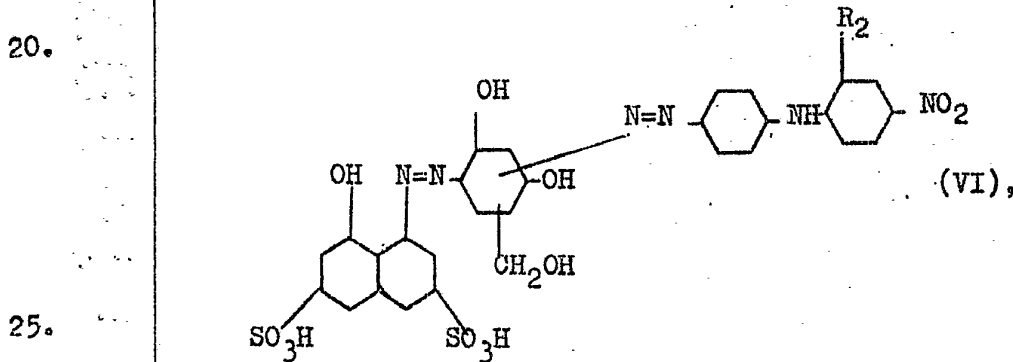
Tales colorantes corresponden, por ejemplo, a la

5. fórmula:



15.

en la que m significa 1-2 y R₂ se elige entre hidrógeno, -COOH y -SO₃H, respectivamente a la fórmula:



30. El colorante monoazoico que sirve como compuesto de partida se obtiene ventajosamente por reacción de 1 mol de un ácido 1-amino-8-hidroxinaftalensulfónico diazotado con

- 7 -
379536



1 mol de 1,3-dihidroxi-hidroximetil-benceno en medio alcalino, acuoso, con un pH de 7 a 13 y a temperaturas de 0 a 15°C.

5. La reacción con 1 mol como mínimo de un compuesto diazoico se efectúa en la mayoría de los casos asimismo a un pH de 7 a 13 en la misma solución y a las mismas temperaturas.

10. En la reacción con otro mol adicional de un compuesto diazoico se puede trabajar asimismo bajo las mismas condiciones pero también, sin embargo, en medio ácido, por ejemplo con un pH de 4 a 7.

Los nuevos colorantes son excelentemente adecuados para teñir el cuero.

15. Sobre cueros granulados, altamente afinos, húmedos del plegado, de distintos curtimientos, igualan en forma excelente. Sobre cuero velour se destacan por una buena capacidad de penetración y buena solidez al frote, o al desfloramiento. Poseen buena solidez al ácido y a los alcalis, o bien una buena estabilidad, buena solidez a la migración, solidez al formaldehído y al planchado.

20. Por la patente alemana 904.335 se conocen colorantes poliazoicos para teñir el cuero. Estos colorantes se pueden obtener por reacción del colorante monoazoico de ácido 1-amino-8-hidrosinaftalen-mono- y -disulfónico diazotado, respectivamente sus derivados 3'- y 4'-aminobenzoilamínicos, y 1,3-dihidroxibenceno, con 2 moles de un compuesto diazoico arbitrario, de los cuales uno como mínimo debe ser un ácido aminodifenilaminosulfónico diazotado.

30. Los colorantes obtenidos según la presente invención se disuelven en agua considerablemente mejor que estos



colorantes y además tienen más intensidad de color. En la copulación con un 1,3-dihidroxi-hidroximetilbenceno no se forman prácticamente productos secundarios que perturben los tejidos.

5. En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso y los porcentajes por ciento en peso. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

10. 11 partes de 1,3-dihidroxibenceno se disuelven en una mezcla compuesta de 50 partes de agua y 10 partes de solución al 10 % de hidróxido sódico. A esta solución se gotean 10 partes de solución al 38 % de formaldehído en el transcurso de 15 minutos. La mezcla se agita a 0-5° hasta que el cromatograma no se pueda detectar ningún 1,3-dihidroxibenceno más. La solución se diluye con 100 partes de agua y 15. 50 partes de hielo, 31,9 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6- disulfónico se diazotan según métodos conocidos con ácido clorhídrico y nitrito de sodio y a un pH de 8-9 se copula con 1,3-dihidroxi-hidroximetil-benceno.

20. Después de esta copulación, se copulan 61,8 partes de 4-amino-4'-nitro-2'-sulfodifenilamina sobre el colorantes monoazoico obtenido a un pH de 7 a 9.

25. Después de la copulación se acidifica la solución ácida al rojo congo con ácido clorhídrico y el colorante marrón oscuro se aísla mediante adición de cloruro de sodio.

Se disuelve bien en agua y tinte el cuero en tonalidades marrón oscuras.

Ejemplo 2

30. El compuesto monoazoico descrito en el ejemplo 1, obtenido de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico

- 9 -
379536



5. diazotado y 1,3-dihidroxi-hidroximetil-benceno se copula, a un pH de 7, con el compuesto diazotado de 27,4 partes de 4-amino-2',4'-dinitro-difenilamina. El colorante diazoico así obtenido se copula a continuación, a un pH de 9, con 27,7 partes de ácido 4-amino-1,1'-azobenceno-4'-sulfónico.
- Después de esta copulación, se acidifica la solución al rojo congo y el colorante se aísla mediante adición de cloruro de sodio. Este se disuelve bien en agua y tiñe el cuero en tonalidades marrón tirando a amarillo oscuro.
10. En lugar del ácido 4-amino-1,1'-azobenceno-sulfónico se puede emplear igualmente una cantidad equivalente de ácido 1-amino-naftalen-4-sulfónico diazotado u orto-para-anisidina. Con estos compuestos se obtienen colorantes marrones con propiedades similares de buenas.
15. Ejemplo de teñido A
- 100 partes de cuero granulado al cromo, recién curtido y neutralizado, se batanean en una flota de 250 partes de agua de 65° y 1 parte del colorante obtenido según el ejemplo 1 durante 30 minutos en la tina de teñido, en el mismo baño se tratan durante otros 30 minutos con 2 partes de un "licker" graso aniónico a base de aceite de hígado de bacalao sulfonizado y los cueros se secan y acaban en la forma usual. Se obtiene un cuero teñido muy uniformemente en una tonalidad marrón oscura.
20. Ejemplo de teñido B
- 100 partes de cuero de velour de ternera se batanean con 1000 partes de agua y 2 partes de amoníaco en la tina de teñido durante 4 horas y a continuación se tiñe en un baño fresco, con 500 partes de agua de 65°, 2 partes de amoníaco, 10 partes del colorante disuelto, descrito en el
- 25.
- 30.



379536

5. ejemplo 2, se tinte el cuero de ternera previamente batanado durante 1 hora y 30 minutos en la tina de teñido. Para agotar el baño de teñido se agregan lentamente 4 partes de ácido fórmico (al 85%) y se sigue tificando hasta fijarse totalmente el colorante.

Los cueros de ternera enjuagados, secados y acabados en la forma usual dan, después de desflorar el lado del velour, un cuero de velour muy uniforme teñido de marrón tirando a amarillo oscuro.

10. Ejemplo de teñido C

100 partes de cuero al cromo de cordero, 10 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se batanean durante 45 minutos en la tina de teñido en una flota de 1000 partes de agua de 55° y 1,5 partes de una emulsión de aceite de espermaceta aniónica y el colorante se fija sobre el cuerpo mediante lenta adición durante 30 minutos de 5 partes de ácido fórmico (al 85%). Después del secado usual y acabado se obtiene un cuero en una tonalidad marrón oscura de buena uniformidad.

20. Ejemplo de teñido D

Una solución de 23 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 en 847 partes de agua, 150 partes de etilglicol y 3 partes de ácido fórmico (al 85%) se aplica por pulverización, afelpamiento o riego sobre el lado del grano de un cuero de boxcal curtido en forma combinada. El cuero se seca bajo condiciones benignas. De esta manera se obtiene un teñido superficial uniforme que puede servir como base para el ulterior apresto con colorantes de cobertura de pigmentos y ligadores de resina sintética.

- 30.



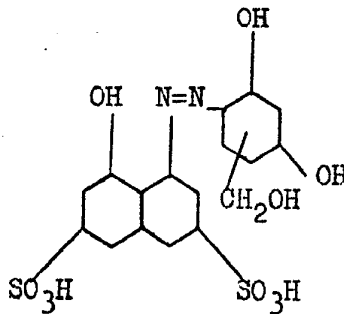
379536

En la tabla dada a continuación se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes tal y como se pueden obtener según las indicaciones de los ejemplos 1 y 2.

En la columna (I) se indica la estructura básica de los colorantes de fórmula (I), es decir, el colorante monoazoico de fórmula:

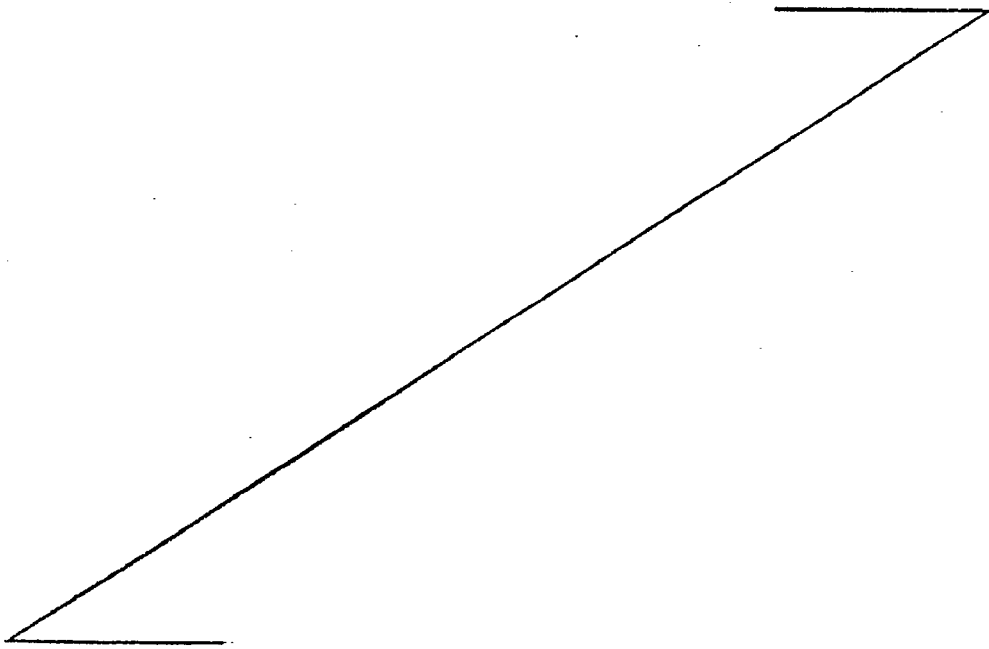
5.

10.



15.

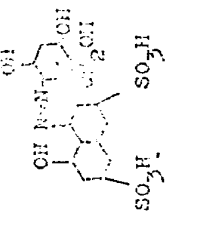
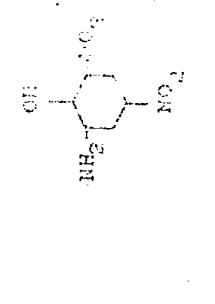

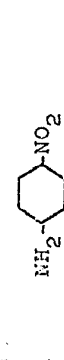
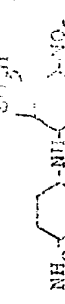




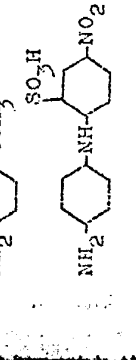
y en las columnas (II) y (III) los componentes diazoicos que son adecuados para la sintetización de los colorantes de fórmula (I), la columna (IV) indica la tonalidad de color sobre cuero.



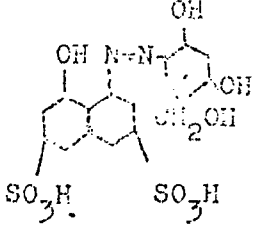
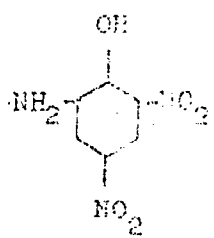
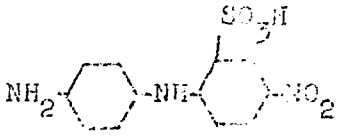
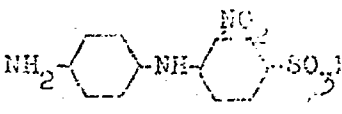
379536



379536

Ejemplo N°	(I)	Ios componentes	(III) componente diazoico	(IV)(V)
3				marrón
4	"	do		marrón
5	"			marrón
6	"			marrón rojizo
7	"	»		marrón rojizo
8	"	»		marrón

POOR QUALITY

Ejemplo Nº	(I)	(II) for component. 2	(I) 2 ^a compon.
3			—
4	"	do	NH ₂
5	"		—
6	"		—
7	"	»	NH ₂
8	"	»	NH ₂



379536

(III)

(IV)(IV)

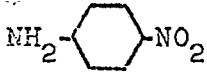
componente diazoico

NO₂



marrón

2



marrón

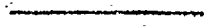
H

NO₂



marrón

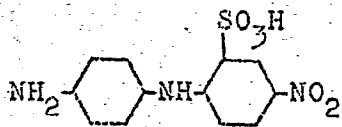
SO₃H



marrón rojizo



marrón rojizo



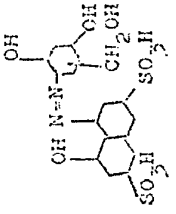
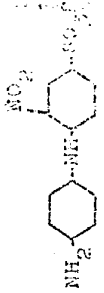
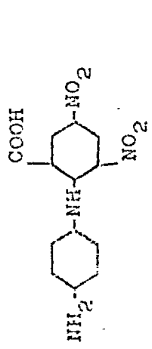
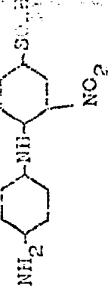
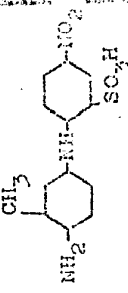
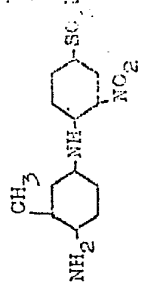
marrón



379536

- 13 -

379536

Ejemplo Nº	(I)	1er componente del (II)	(III) 2º componente diazoico	(IV)
9				Marrón
10	"		_____	Marrón
11	"		_____	Marrón
12	"		_____	Marrón

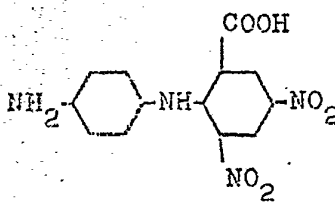
POOR QUALITY

379536

Example No	(I)	(II) for component d	29 c
9			
10	"		
11	"		
12	"		



379536

	(III)	(IV)
	29 componente diazoico	
2		marrón
2	_____	marrón
2	_____	marrón
2	_____	marrón

379536

379536



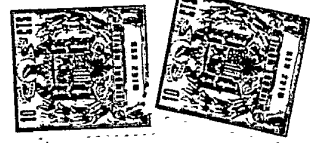
379536

Ejemplo Nº	(I)	(II) 1er componente diazotado	(III) componente diazoico	(IV)
13			_____	marrón
14	>>		_____	marrón
15	>>		_____	marrón
16	>>		_____	marrón

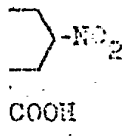
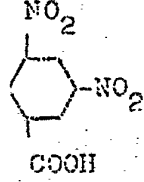
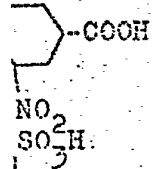
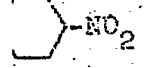
POOR QUALITY

379536

Ejemplo No	(I)	(II) 1er componente diácido	compo:
13			---
14	»		-
15	»		-
16	»		-



379536

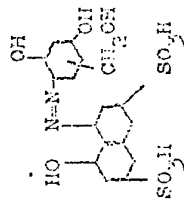
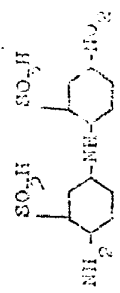

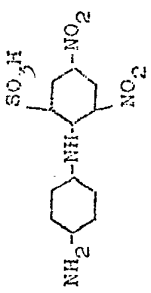
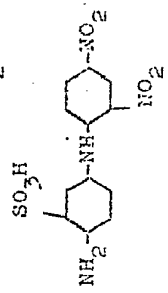
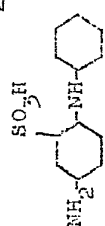
	(III) componente diazoico	(IV)
	<hr/>	marrón
	<hr/>	marrón
	<hr/>	marrón
	<hr/>	marrón

379536

379536

379536



Ejemplo Nº	(I) por componentes diazotico	(II) por componentes diazotico	(III) por componentes diazotico	(IV)
17				marrón
18	»		-	marrón
19	»		-	marrón
20	»		-	marrón

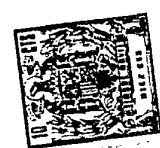
POOR QUALITY

379536

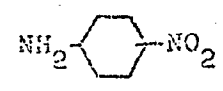
- 15 -

Ejemplo No	(I)	(II) 1er componente diazoico	2º
17			21
18	»		
19	»		
20	»		

POOR
QUALITY



379536

Diazotica	(III) 2º componente diazoico	(IV)
D_3H >NO_2		marrón
D_3H >NO_2	_____	marrón
D_2 >NO_2	_____	marrón
D_2 ,	_____	marrón



379536

379536

Ejemplo No	(I)	1er componente diazoico (II)	2º componente diazoico (III)	(IV)
21				marrón
22	>>	>>		marrón
23	>>	>>		marrón
24	>>			marrón

379536

Ejemplo Nº	(I)	(II) ter componente diazoico	2º compo
21			NH
22	»	»	NH
23	»	»	NH
24	»		NH

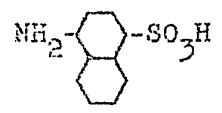


379536

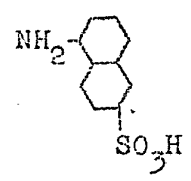
(III)

(IV)

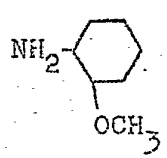
diazóico 2º componente diazóico



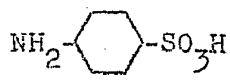
marrón



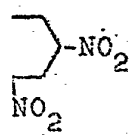
marrón



marrón



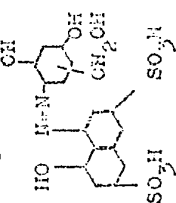
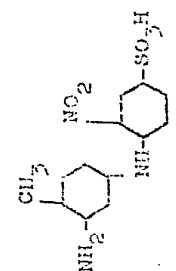


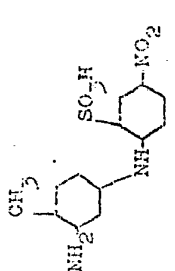
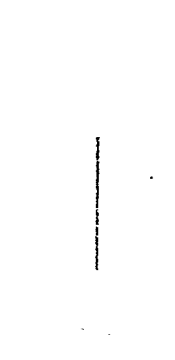

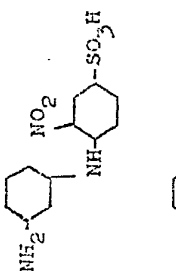
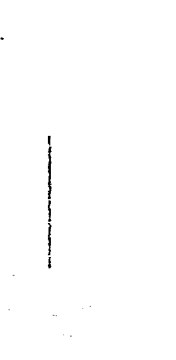

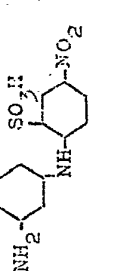

marrón





379536

379536

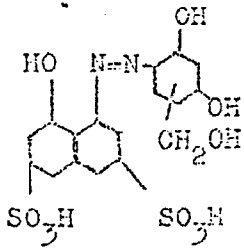
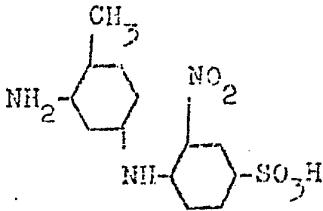
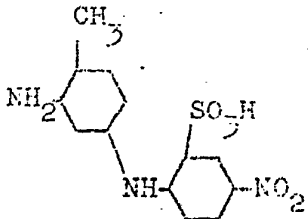
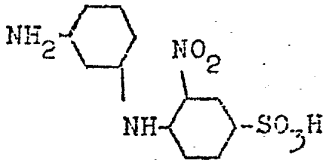
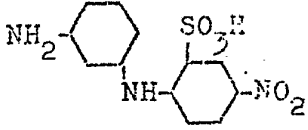
Ejemplo Nº	(I)	(II) 1er. componente diérola	(III) 2º componente diérola	(IV)
25				marrón- oliva
26				marrón- oliva
27				marrón- oliva
28				marrón- oliva

POOR QUALITY

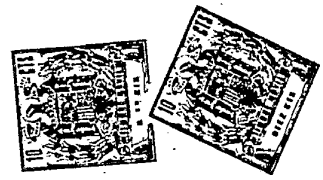
21-8-73

379536

- 17 -

Ejemplo Nº	(I)	(II)	1er componente dinámico 2º compo
25			-
26	»		-
27	»		-
28	»		-

POOR
QUALITY



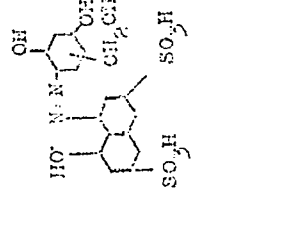
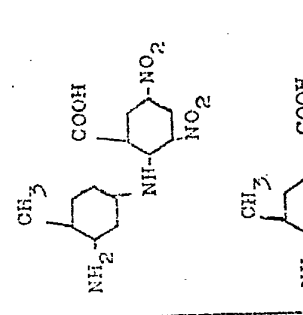
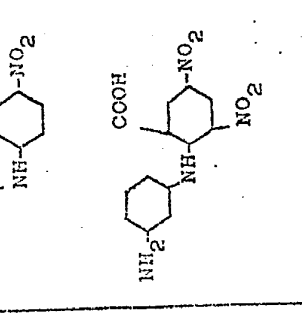
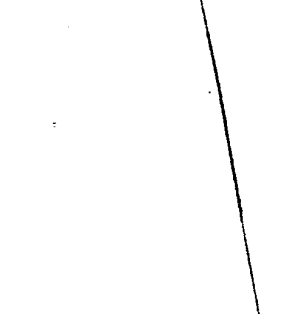
379536

diazóico	(III)	(IV)
2ª componente diazóico		
SO ₃ H	_____	marrón- oliva
	_____	marrón- oliva
NO ₂	_____	marrón- oliva
SO ₃ H	_____	marrón- oliva
NO ₂		



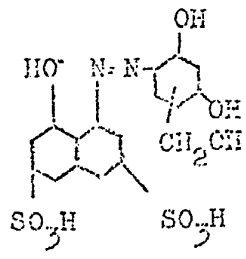
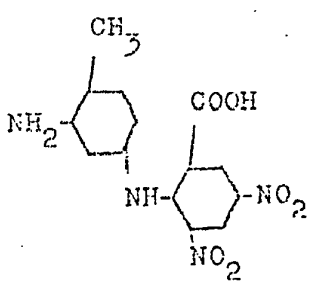
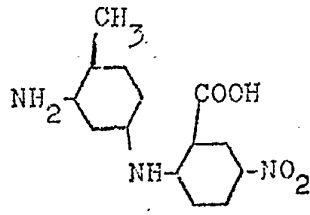
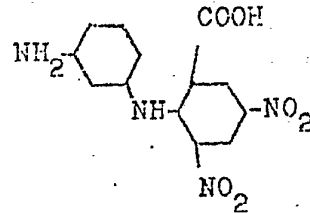
379536

379536

Ejemplo Nº	(I) 1er componente ańtracénico	(II) 2º componente diazoico	(III) 3º componente diazoico	(IV)
29			—	marrón-oliva
30	»		—	marrón-oliva
31	»		—	marrón-oliva

POOR QUALITY

379536

Ejemplo No	(I)	(II) los componentes diazoico	2º c.
29			
30	»		
31	»		

POOR
QUALITY



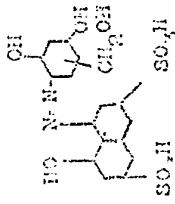
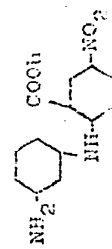

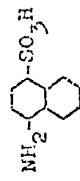
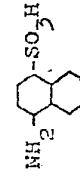
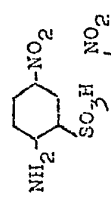
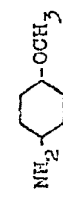
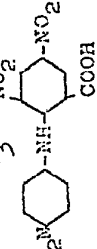
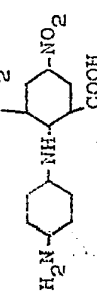
379536

diazotico	(III) 2º componente diazoico	(IV)
H	_____	marrón- oliva
-NO ₂		
OH	_____	marrón- oliva
)-NO ₂		
OH	_____	marrón- oliva
)-NO ₂		
2		

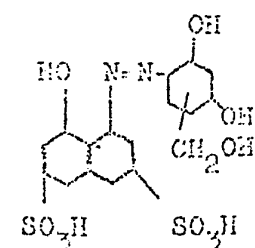
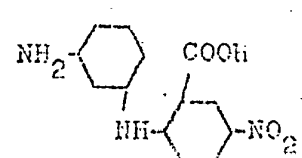
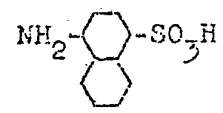
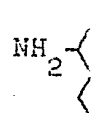
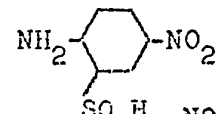
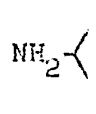
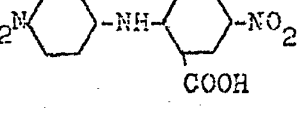
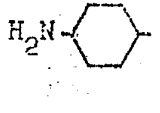


379536

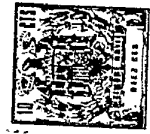
379536

Ejemplo Nº	(I)	(II) componente diazoico	(III) componente diazoico	(IV)
32				marrón- oliva
33	»			oliva
34	»			oliva
35	»			marrón

379536

Ejemplo Nº	(I)	(II) los componentes diazoico	(I 2º compo
32			—
33	»		
34	»		
35	»		

POOR
QUALITY



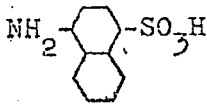
(III)

(IV)

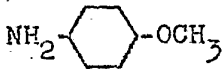
diazóico 2º componente diazoico

379536

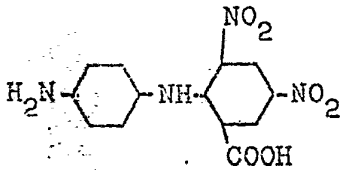
marrón-
oliva



oliva



oliva



marrón

2



379536

379536

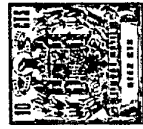
Ejemplar No	(I)	(II) Per componente diacril. 2º componente diazoico.	(III)	(IV)
36				marrón
37	>>			marrón

POOR QUALITY

379536

Exemple n°	(I)	(II) les composants dissol 2° compo
36		
37	>>	

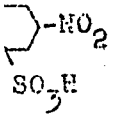
POOR
QUALITY



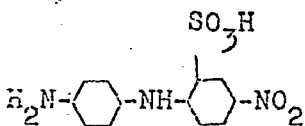
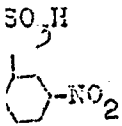
379536

(III)
de diazo 2º componente diazoico

(IV)

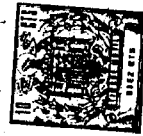


marrón



marrón

POOR
QUALITY

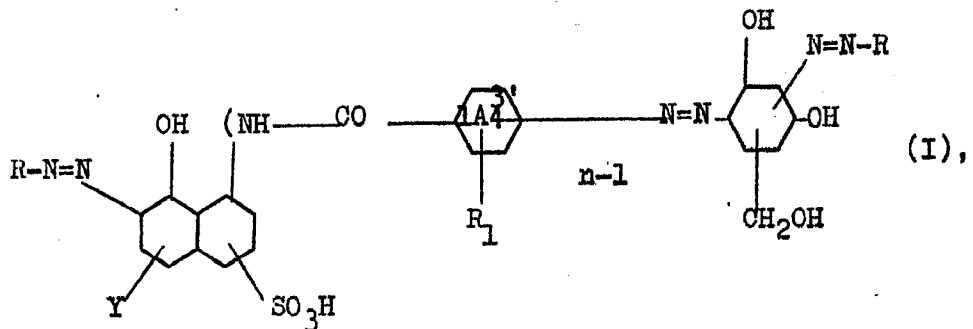


379536

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patentes presentadas en Suiza, con los números y fechas siguientes: No. 7281/69 de 13 de mayo de 1.969 y 19043/69 de 23 de Diciembre de 1.969; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES POLIAZOICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes poliazoicos, de fórmula:



en la que n significa 1-2, R₁ se elige entre hidrógeno, halógeno y restos alquilo y alcoxi, en caso dado sustituidos Y se elige entre hidrógeno y el grupo ácido sulfónico y R, en

[Handwritten signature]

379536



5. cada caso, significa el resto de un compuesto diazoico arbitrario, caracterizado porque el compuesto monoazoico de un ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-mono- y -disulfónico diazotado, respectivamente sus derivados 3'- y 4'-aminobenzoilamínicos y un 1,3-dihidroxi-hidroxiometil-benceno se copula con 1 a 2 moles de un componente diazoico arbitrario.

2.- Procedimiento para la obtención de colorantes poliazocicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 NOV. 1972

SANDOZ A.G.-

I. GOMEZ ACEBO Y MODER
p. Firmado: L. Castro Fernández