

PATENTE DE INVENCION
=====

Case 150-3094.

1050/Dr.Zg/DK/EA.

382471

11 ENE. 1973

SECCION TECNICA
CLASIFICACION N.º C.
CLASE <u>C09</u>
SUBCLASE <u>B</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
POLIAZOICOS METALICOS.

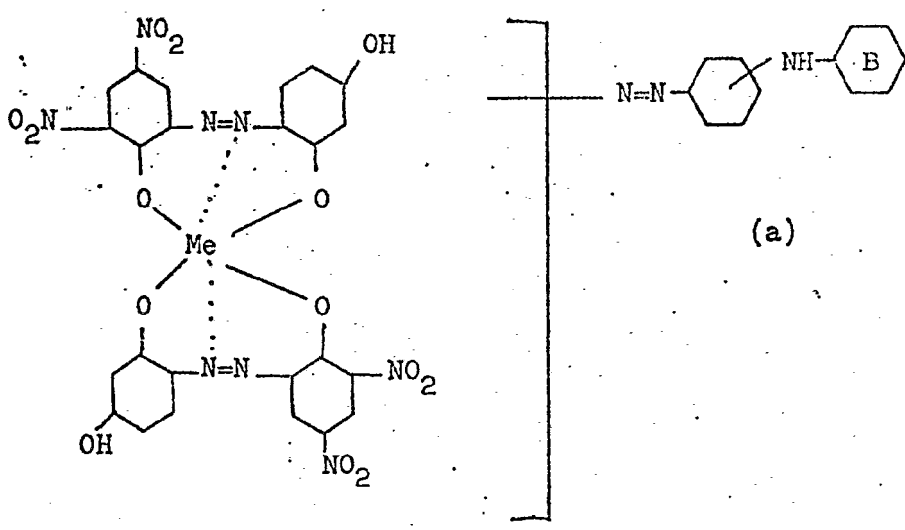
=====

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

=====

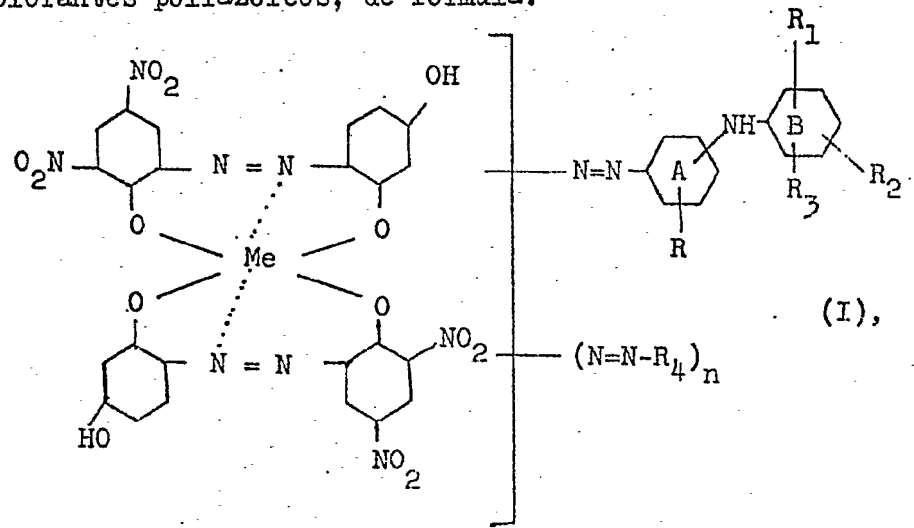
El objeto de la presente invención son nuevos colorantes poliazóicos metálicos para teñir y estampar cuero, con una mejor capacidad de penetración sobre cuero de reducida afinidad, mostrando los colorantes como arma-
5. zón básico preferentemente un grupo de fórmula:

382471



5. en la que el anillo aromático B lleva preferentemente un grupo $-SO_3H$ y un grupo $-NO_2$. La invención tiene por objeto también un procedimiento para preparar dichos colorantes poliazóicos.

El objeto de la invención son, por lo tanto, nuevos colorantes poliazóicos metálicos, así como mezclas de tales colorantes poliazóicos, de fórmula:

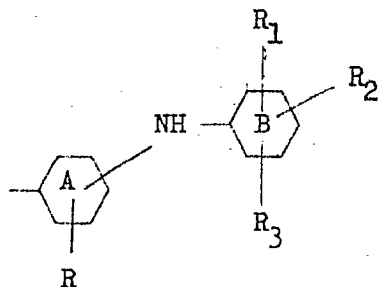


10. en la que R se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, en caso dado sustituido, y alcoxi, $-COOH$ y $-SO_3H$; R_1 se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, en caso dado sustituido, y alcoxi, $-COOH$ y $-SO_3H$; R_2 se elige entre nitro-



geno, halógeno, nitro, alquilo, en caso dado sustituido, y alcoxi, -COOH y -SO₃H; R₃ se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, en caso dado sustituido, y alcoxi, -COOH y -SO₃H; R₄ se elige entre el resto:

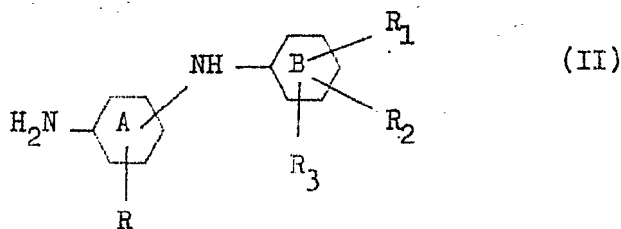
5.



y el resto de un componente diazónico arbitrario; Me significa un átomo de metal y n representa 0-3.

Los nuevos colorantes se pueden obtener si, en secuencia arbitraria, 1 mol del compuesto diazónico de una amina de fórmula:

10.

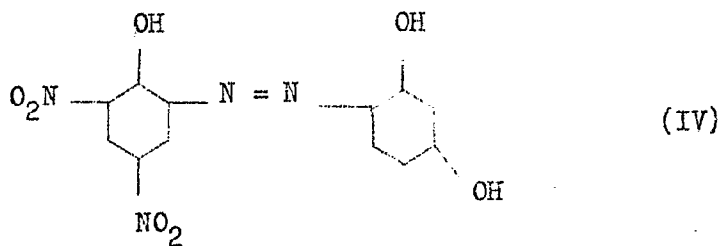


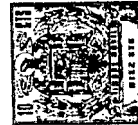
y 0 a 3 moles del compuesto diazónico de una amina de fórmula:



se copulan con dos moles de un compuesto de fórmula:

15.

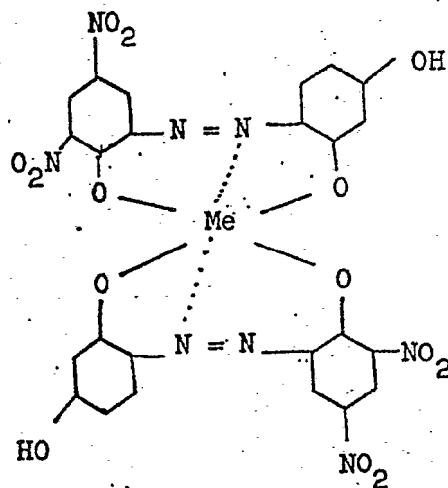




y el compuesto azóico obtenido se metaliza en sustancia con un agente donador de metal al compuesto de fórmula (I).

Buenos colorantes azóicos de fórmula (I) se obtienen si 1 mol de un compuesto de fórmula:

5.



(V).

se copulá con 1 mol del componente diazótico de una amina de fórmula (II) y 0 a 3 moles del compuesto diazótico de una amina de fórmula (III).

Preferentemente n se elige entre 0 y 1.

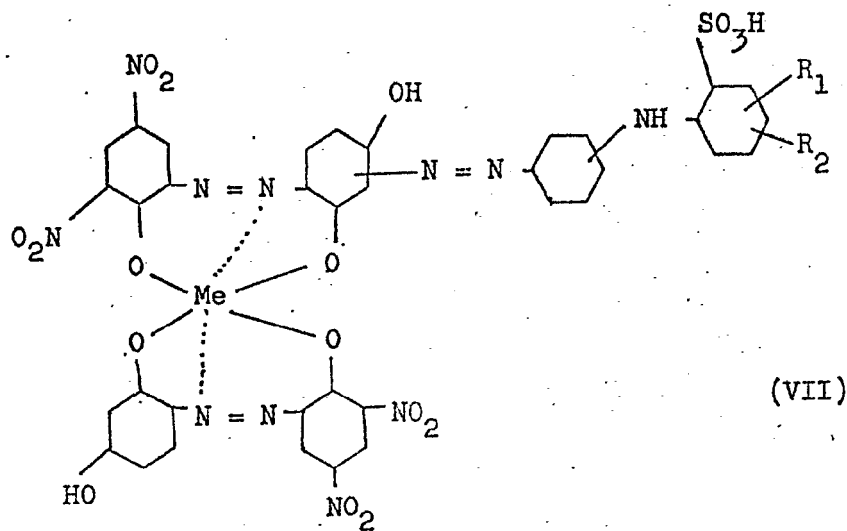
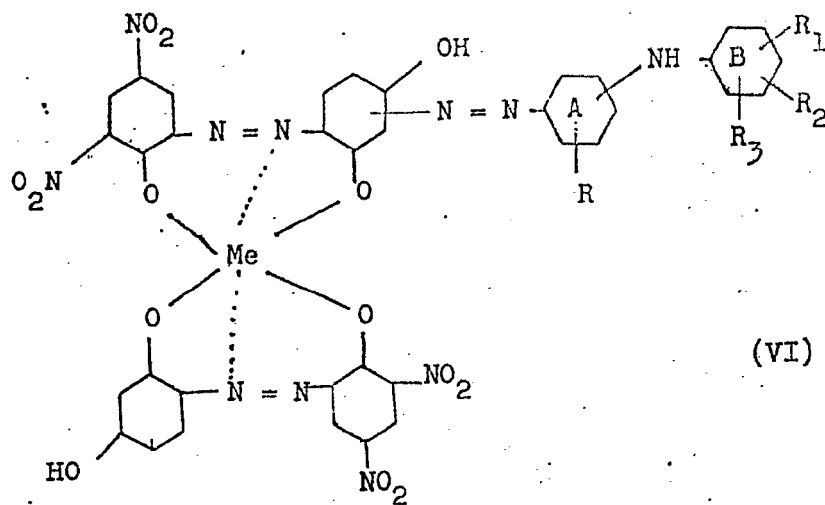
10.

Para la obtención de los compuestos complejos de metal se pueden emplear especialmente los compuestos de hierro, de cromo, así como de cobalto. Buenos compuestos se obtienen si como componentes de copulación de fórmula (V) se emplea un componente de copulación de fórmula (V) que contenga un metal elegido entre hierro, cromo y cobalto.

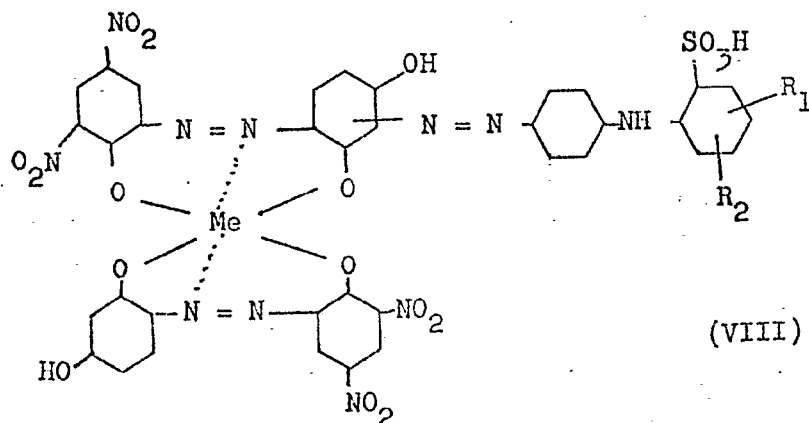
15.

Colorantes azóicos igual de buenos corresponden a las fórmulas:

- 5 -
382471

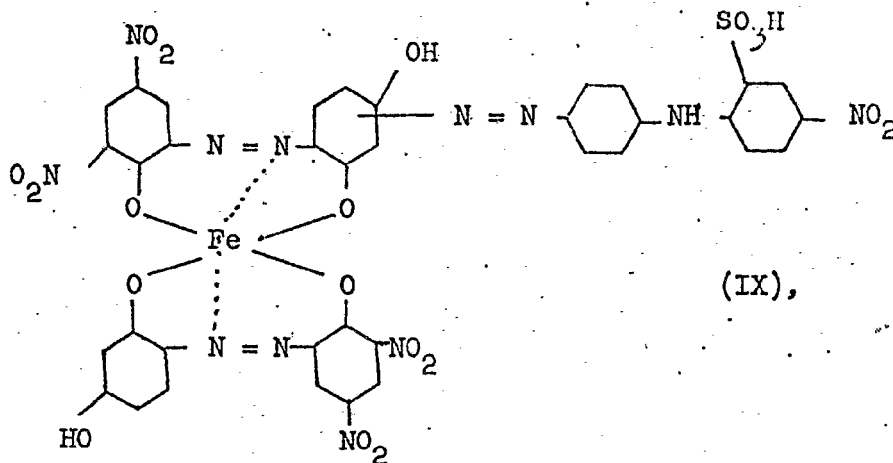


especialmente, sin embargo, a las fórmulas:





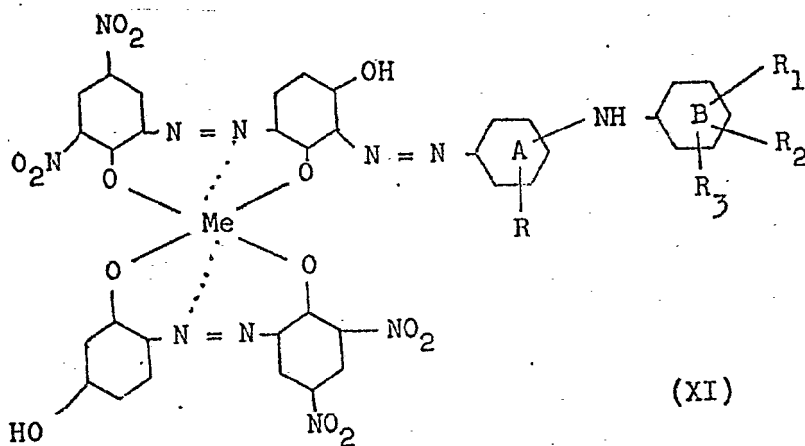
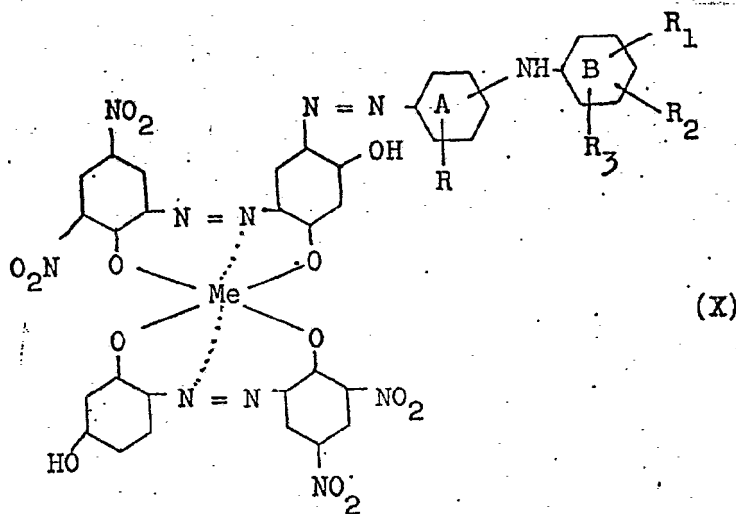
382471



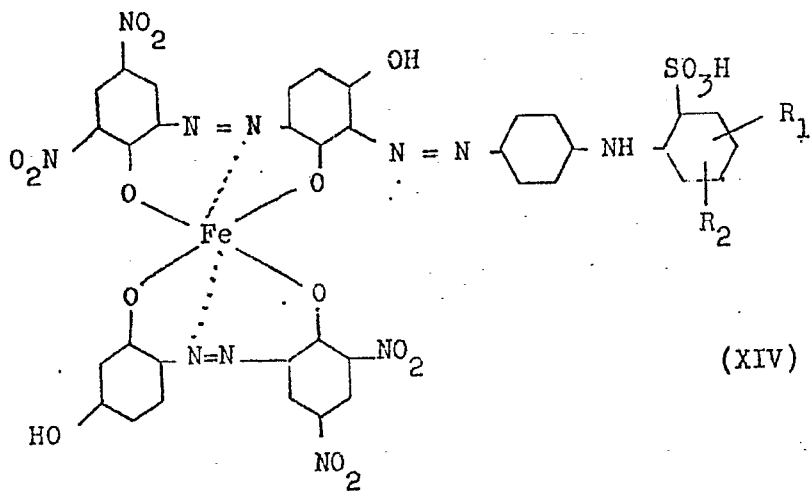
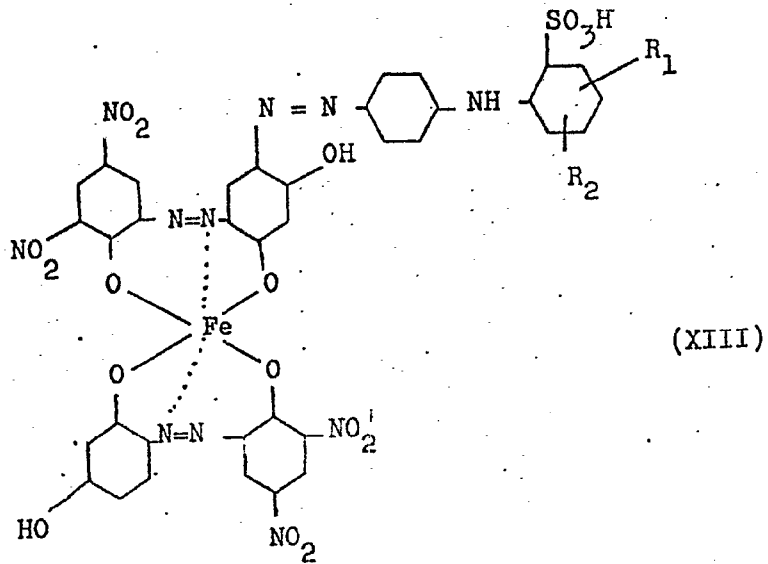
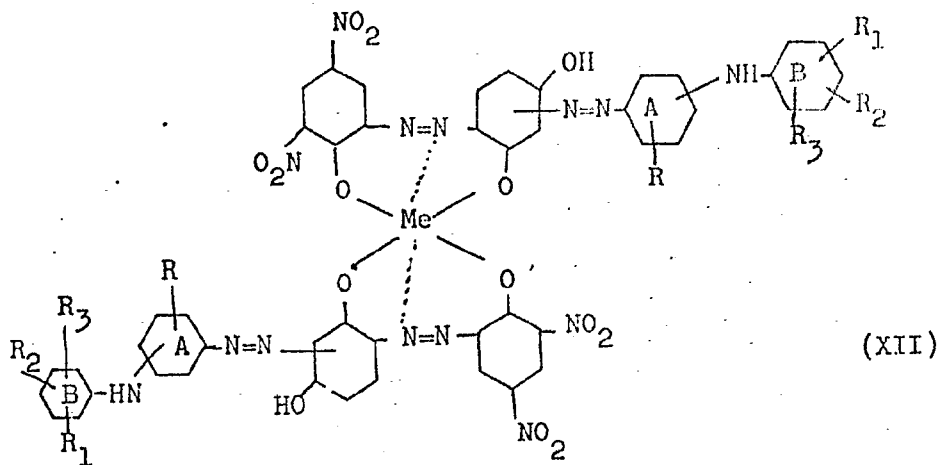
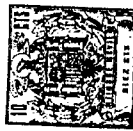
en donde Fe significa un átomo de hierro.

Colorantes azóicos similarmente buenos corresponden a las fórmulas:

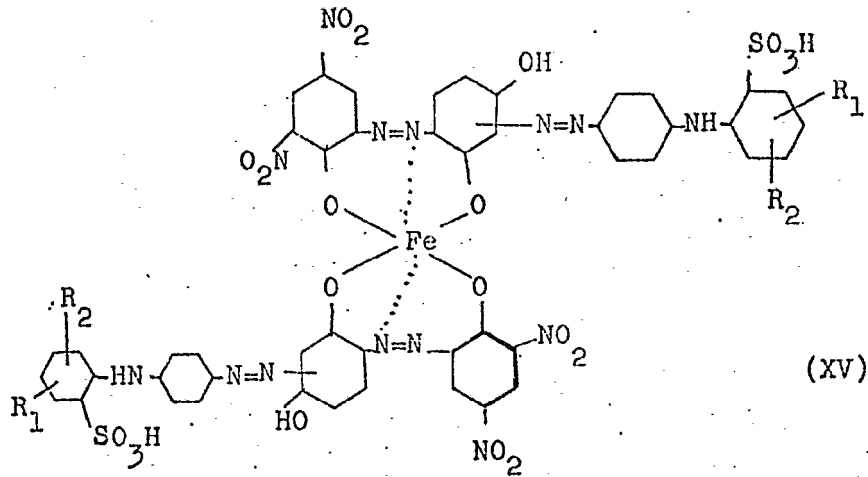
5.



382471



382471



5. La copulación se puede realizar según métodos en sí conocidos; por ejemplo, se puede realizar la copulación al colorante monoazóico de fórmula (IV) en medio acuoso, alcalino, a temperaturas de -10°C hasta temperatura ambiente, en caso dado, bajo adición de cloruro de sodio.

10. La copulación del colorante monoazóico de fórmula (IV) al colorante final con una aminodifenilamina diazotada u otro componente diazóico se puede realizar asimismo en medio acuoso, alcalino, a temperaturas de -10°C hasta temperatura ambiente.

15. La metalización se realiza ventajosamente en medio acuoso, en caso dado bajo adición de un disolvente orgánico o entonces en un disolvente orgánico solo. Para la metalización se trabaja ventajosamente en medio ácido, pero la metalización se puede realizar, en caso dado, también en un medio neutro hasta alcalino.

20. Compuestos adecuados del cromo son, por ejemplo, el trióxido de cromo, el fluoruro de cromo, el sulfato de cromo, el acetato de cromo, el cromosulfato potásico y el cromosulfato



amónico. También los cromatos, por ejemplo, el cromato así como el bicromato sódico o potásico, son excelentemente adecuados para la metalización.

5. Como compuestos del hierro y del cobalto sirven, por ejemplo, el formiato, el acetato, el sulfato y el cloruro de hierro así como de cobalto.

10. Halógeno significa, en cada caso, bromo y fluor, pero preferentemente, sin embargo, cloro. Los restos alquilo, en caso dado sustituido, y alcoxi son ventajosamente los restos alquilo y alcoxi de bajo peso molecular conteniendo, por ejemplo, 1-4 átomos de carbono. Si estos restos están sustituidos, entonces contienen especialmente sustituyentes elegidos entre átomos de halógeno, el grupo hidroxilo y el grupo ciano; estos restos significan por lo tanto, metilo, etilo, 15. propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, metoxi, etoxi, cianoetilo, hidroxietilo, clorometilo, cloroetilo, etc. Restos de componentes diazónicos arbitrarios son, por ejemplo, los restos diazónicos de aminobencenos, en caso dado sustituidos, aminonaftalenos, aminohidroxinaftalenos, ácidos aminonaftalensulfónicos, ácidos aminohidroxinaftalensulfónicos, etc., pudiendo estos restos, así como también los anillos A y/o B, estar sustituidos por halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, amino, alquilo, alcoxi, ácido sulfónico, carboxilo, sulfonamida, carboxilamida, alquil- y aril-sulfonilo, etc; asimismo pueden 20. estar sustituidos por compuestos azónicos.

Los compuestos de fórmula (I) pueden llevar 1 a 6 grupos ácido sulfónico, o ácido carboxílico, ventajosamente contienen de 1 a 4 de estos grupos iguales o diferentes.

30. Los compuestos metálicos de fórmula (I) sirven para teñir y estampar cuero. Los colorantes metálicos obtenidos se

382471



5. caracterizan por una buena capacidad de igualación, constancia en la tonalidad sobre cuerpos de distintos curtimientos, buena sintetización del colorante en un baño de teñido neutro hasta debilmente ácido, buena solidez al frote sobre cuero de pelo al cromo, buena solidez al agua, al lavado, al sudor y al formaldehido, buena solidez al planchado y buena solidez a la luz. Los colorantes sintetizan especialmente sobre cueros de reducida afinidad, por ejemplo, cueros teñidos vegetalmente al cromo, y cueros curtidos sinteticamente al cromo, a tonalidades intensas profundas, poseen asimismo una alta capacidad de penetración neutra sobre este material.
- 10.

En comparación con los colorantes conocidos que más se les pueden comparar, los colorantes de fórmula (I) poseen una mejor solubilidad, especialmente en agua, y una mejor capacidad de igualación sobre cuero granulado.

15.

En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso y las temperaturas se indican en grados centígrados.

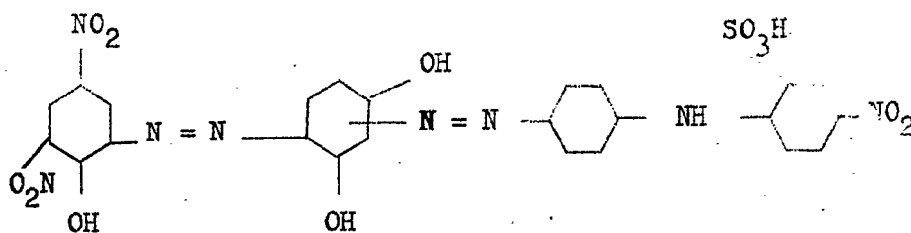
EJEMPLO 1

20. 199 partes de 2-amino-4,6-dinitrofenol se diazotan en la forma usual y con un pH de 9 se copulan con 110 partes de 1,3-dihidroxibenceno según procedimientos conocidos, a compuestos de fórmula (IV). El compuesto de fórmula (IV) aislado se agita en agua y se copula con el compuesto diazónico, obtenido en la forma usual, de 309 partes 1 mol de 4-amino-4'-nitro-2'-sulfodifenilamina, a un pH de 9.
- 25.

A un mol del colorante diazónico así obtenido de fórmula:



382471



se agrega 1 mol del compuesto monoazóico de fórmula (IV) y la mezcla, disuelta en agua, se metaliza con 300 partes de sulfato de hierro a un pH de 4 y una temperatura de 95-100°.

5. El colorante que contiene hierro, se aísla con cloruro sódico y se seca.

Es un polvo marrón que se disuelve en agua con color marrón oscuro y tinte el cuero, especialmente debilmente afino, es decir, especialmente los cueros al cromo curtidos ulteriormente con curtientes vegetales o bien sintéticos, en tonalidades marrón-rojizo sólidas, intensas, de buena solidez a la luz.

10.

EJEMPLO 2

15. 2 moles del compuesto (IV) obtenido según el ejemplo 1, se mezclan con 1 mol de sulfato de hierro, disuelto en 500 partes de agua, en agua con un pH de 4 y la mezcla se calienta durante una hora a 98-100°. Después de la metalización se aísla el colorante y se suspende en 500 partes de agua. A la suspensión se gotea a un pH de 9 el compuesto diazónico de 309 partes de 4-amino-4'-nitro-2'-sulfodifenilamina. Después de la copulación se aísla el colorante mediante adición de cloruro sódico. En estado seco representa un polvo marrón-oscuro que se disuelve facilmente en agua y tinte el cuero en sólidas tonalidades marrón-rojizo.
- 20.



382471

EJEMPLO 3

5. 1 mol del compuesto de fórmula (IV) obtenido según el ejemplo 1, se agita en 500 partes de agua y a un pH de 9 se copula con el compuesto diazótico de 132 partes (1/2 mol) de 4-amino-2-sulfodifenilamina. Después de la copulación se agrega a un pH de 9 el compuesto diazótico de 86 partes de 1-amino-4-sulfobenceno y la mezcla se agita durante 1 hora. Después de la copulación se ajusta la solución a un pH de 4 y se mezcla con 150 partes de sulfato de hierro y se calienta durante 1 hora a 100°.

10. El colorante complejo de metal formado se aísla mediante adición de cloruro de sodio. Representa en estado seco un polvo marrón oscuro que se disuelve bien en agua y tiñe el cuero en tonalidades sólidas, marrón-rojizo oscuro.

EJEMPLO 4

15. 1 mol del compuesto de fórmula (IV) obtenido según el ejemplo 1 se agita en 500 partes de agua y a un pH de 9 se copula con el compuesto diazótico de 264 partes de 4-amino-2-sulfodifenilamina.

20. Otro mol del compuesto de fórmula (IV) obtenido según el ejemplo 1 se agita con 500 partes de agua y a un pH de 9 se copula con el compuesto diazótico de 172 partes de 1-amino-3-sulfobenceno.

25. Las dos soluciones de colorante diazótico así obtenidas se reúnen, el pH se ajusta a 4 y la solución se metaliza mediante adición de 300 partes de cloruro de hierro-(3) y mediante calentamiento durante una hora a 90-100°. El colorante complejo metálico marrón-rojo oscuro, formado, se aísla mediante adición de cloruro de sodio.

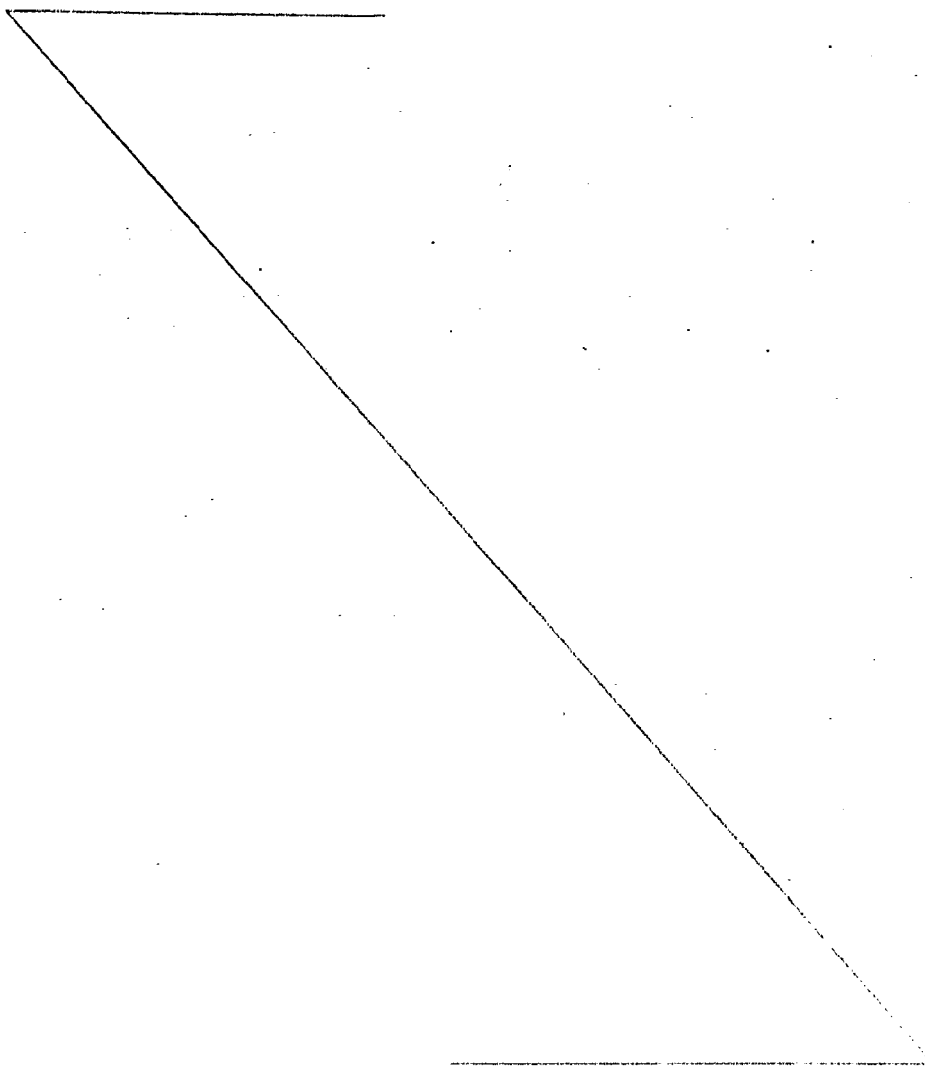
30. Este representa en estado secado un polvo soluble



382471

en agua que tiñe el cuero en tonalidades sólidas marrón-rojizo oscuro.

5. En la tabla dada a continuación se indica la constitución estructural de otros colorantes. Estos se pueden obtener según las indicaciones de los ejemplos 1 a 4. Estos corresponden a la fórmula (I) señalándose en la columna A el compuesto metálico de fórmula (V), en la columna B las aminas de fórmula (II), en la columna C las aminas de fórmula (III) y en la columna D las tonalidades del compuesto complejo de hierro, cobalto y cromo del teñido sobre cuero.
- 10.

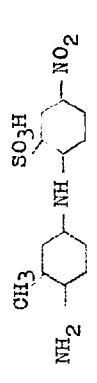
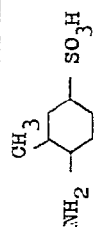
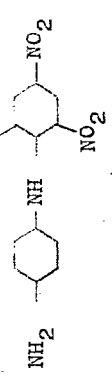
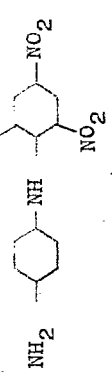
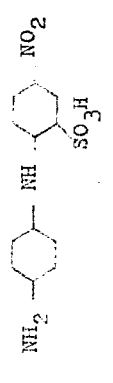
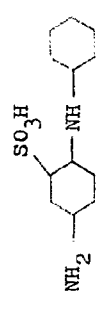
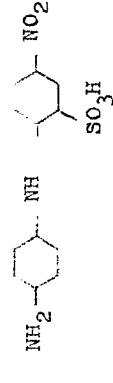
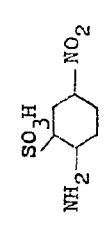

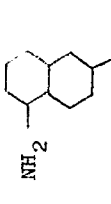


382471

- 14 -

T A B L A

382471

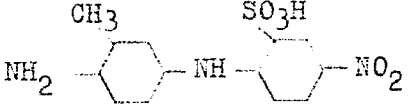
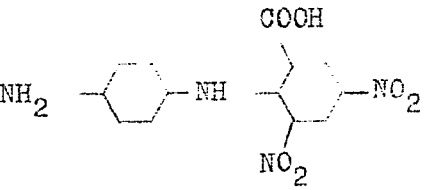
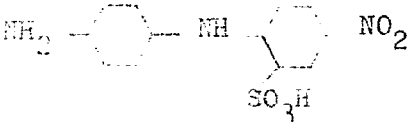
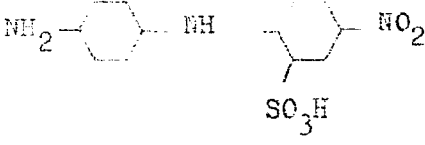
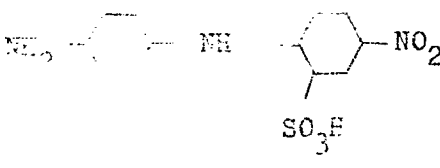
Ejemplo No	A Compuestos de fórmula (V)	B Aminas de fórmula (II)	C Aminas de fórmula (III)	D		
				Fe	Co	Cr
5	"			rojo- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro
6	"			"	"	"
7	"			"	"	"
8	"			"	"	"
9	"			"	"	"

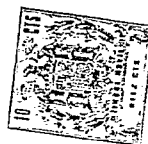
POOR QUALITY

382471

- 14 -

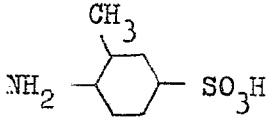
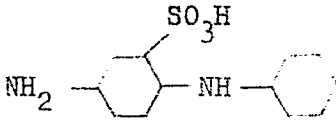
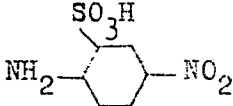
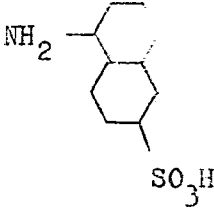
T A B L A

Ejemplo Nº	A Compuestos de fórmula (V)	B Aminas de fórmula (II)	Aminas:
5	"		NH ₂
6	"		
7	"		NH ₂
8	"		NH ₂
9	"		NH ₂



382471




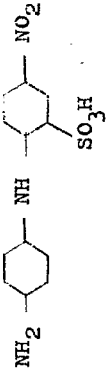
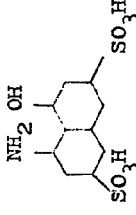
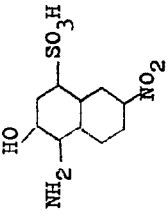
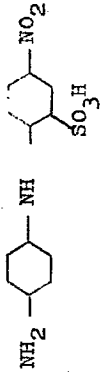
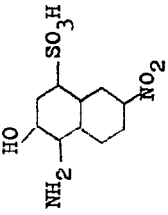
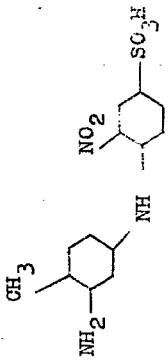
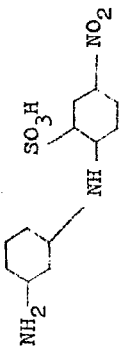
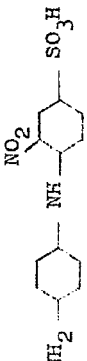
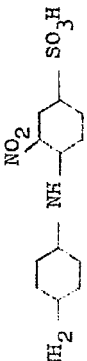
C Aminas de fórmula (III)	D		
	Fe	Co	Cr
	rojo- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro
—————	"	"	"
	"	"	"
	"	"	"
	"	"	"

POOR
QUALITY

382471

- 15 -

T A B L A (Continuación)

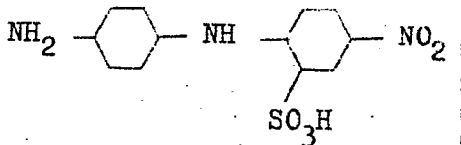
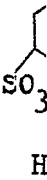
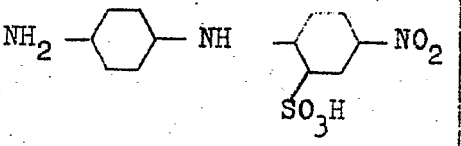

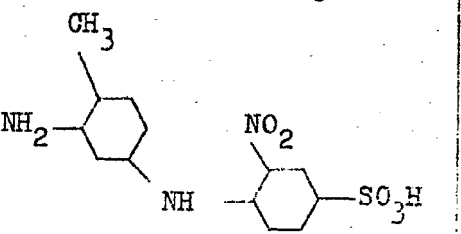
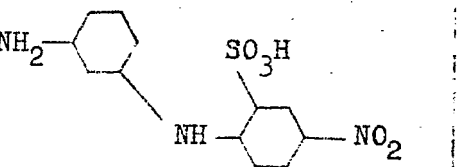
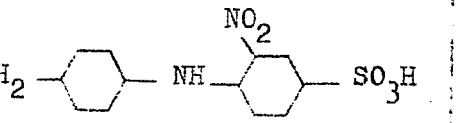
Ejemplo Nº	A Compuestos de fórmula (V)	B Aminas de fórmula (II)	C Aminas de fórmula (III)	D		
				Fe	Co	Gr
10	"	 	 	rojo- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro
11	"			"	"	"
12	"		_____	"	"	"
13	"	 	_____	"	"	"
14	"		_____	"	"	"

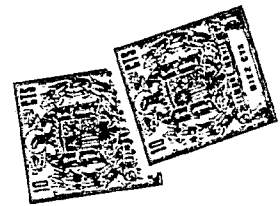
382471



POOR
QUALITY

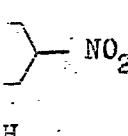
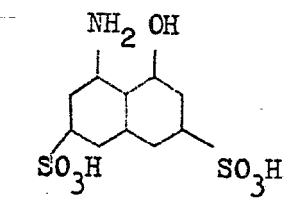
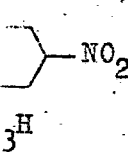
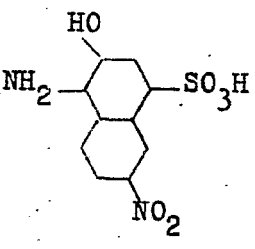
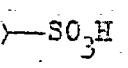
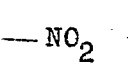
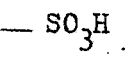
T A B L A (Continuación)

Ejemplo Nº	A Compuestos de fórmula (V)	B Aminas de fórmula (II)	Amina
10	"		
11	"		
12	"		-
13	"		-
14	"		-



382471

ción:

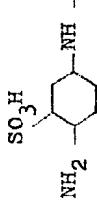
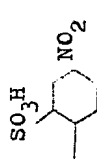
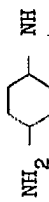

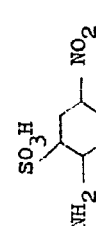

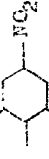
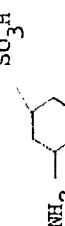
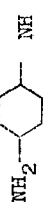

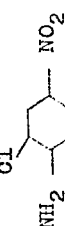
(II)	C Aminas de fórmula (III)	D		
		Fe	Co	Cr
		rojo- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro
		"	"	"
	_____	"	"	"
	_____	"	"	"
	_____	"	"	"

POOR
QUALITY

382471

- 16 -

T A B L A (Continuación)

Ejemplo Nº	A Compuestos de fórmula (V)	B Aminas de fórmula (II)	C Aminas de fórmula (III)	D		
				Fe	Co	Cr
15	"	 	_____	rojo- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro
16	"	 		"	"	"
17	"	 		"	"	"
18	"	 		"	"	"

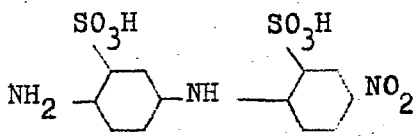
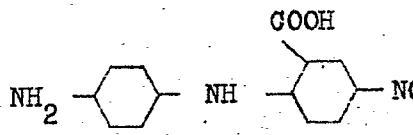
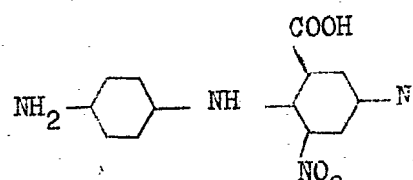
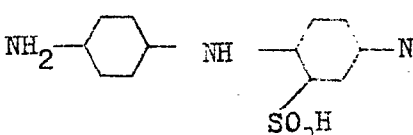
382471

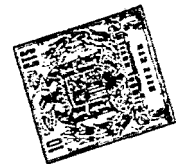


POOR
QUALITY

382471

T A B L A (Continuación)

Ejemplo Nº	A Compuestos de fórmula (V)	B Aminas de fórmula (II)	C Aminas
15	"		-
16	"		NH
17	"		NH
18	"		NH



382471

6n)

I)	C Aminas de fórmula (III)	D		
		Fe	Co	Cr
	_____	rojo- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro	violeta- marrón oscuro
		"	"	"
		"	"	"
		"	"	"

POOR
QUALITY



382471

Ejemplo de teñido A

5. 100 partes de cuero granulado al cromo, recién curtido y neutralizado, se batanean en una flota de 250 partes de agua a 65º y una parte del colorante obtenido según el ejemplo 1, durante 30 minutos en la tina de teñido y en el mismo baño se trata con 2 partes de un licor graso aniónico a base de aceite de hígado de bacalao sulfonado durante otros 30 minutos y los cueros se secan y aprestan en la forma usual. Se obtiene un cuero teñido en forma muy igualada con tonalidad marrón-rojizo.

Ejemplo de teñido B

15. 100 partes de cuero de pelo 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.

En la tina de teñido se tiñen 500 partes de agua de 65º, 2 partes de amoníaco, 10 partes del colorante disuelto, descrito en el ejemplo 1, junto con el cuero previamente bataneado durante 1 hora y 30 minutos.

20. Para agotar el baño de teñido se agregan lentamente 4 partes de ácido fórmico (al 85 %) y se sigue tiñendo hasta fijar totalmente el colorante.

25. Los cueros de pelo enjuagados, secados y aprestados en la forma usual dan después de esmerilar el lado de pelo un cuero de pelo muy igualado teñido de marrón-rojizo.

Ejemplo de teñido C

30. 100 partes de cuero de oveja, curtido en forma vegetal al cromo, 10 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 se batanean en la tina de teñido en una flota de 1000 partes de agua de 55º y 1,5 partes de una emulsión de aceite

382471



5. espermacético aniónico durante 45 minutos y el colorante se fija sobre el cuero mediante adición lenta de 5 partes de ácido fórmico (al 85 %) durante 30 minutos. Después del secado usual y aprestado se obtiene un cuerpo en tonalidad marrón-rojizo de buena igualdad.

EJEMPLO D

10. Una solución de 20 partes del colorante obtenido según el ejemplo en 847 partes de agua, 150 partes de metilglicol y 3 partes de ácido fórmico se aplica por pulverización, apeluchado y riego sobre el lado de grano de un cuero de box-calf esmerilado y curtido en forma combinada. El cuerpo se seca bajo condiciones benignas y se apresta. Se obtiene un cuero de tonalidad marrón-rojizo de buenas solideces.

N O T A

=====

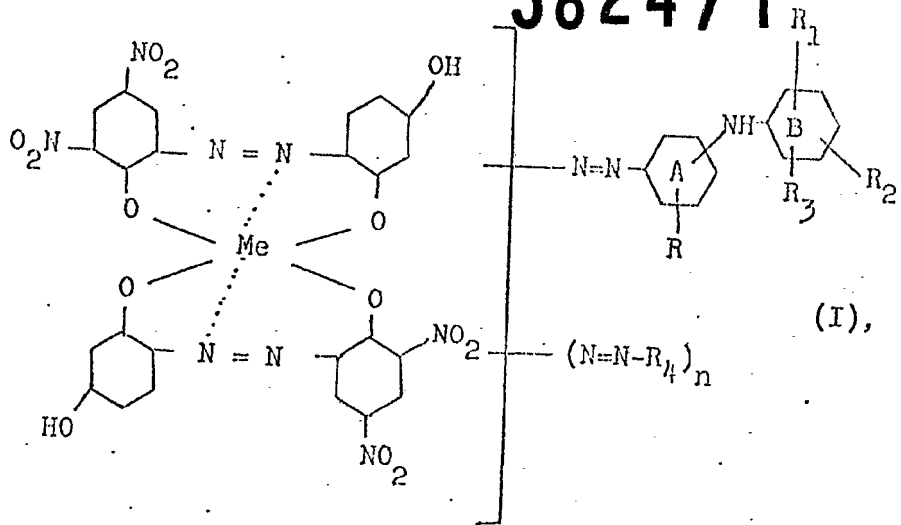
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
20. invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza con el número 11976/69 de 7 de agosto de 1969, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente
25. de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES POLIAZOICOS METALICOS; caracterizándose por lo siguiente:

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

Ref.



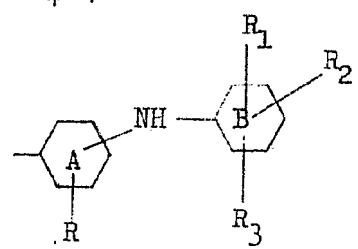
382471



en la que R se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, en caso dado, sustituido, y alcoxi, -COOH y -SO₃H, R₁ se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, en caso dado sustituido, y alcoxi, -COOH y -SO₃H; R₂ se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, en caso dado sustituido, y alcoxi, COOH y SO₃H; R₃ se elige entre hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, en caso dado sustituido, y alcoxi, -COOH y SO₃H; R₄ se elige entre el resto:

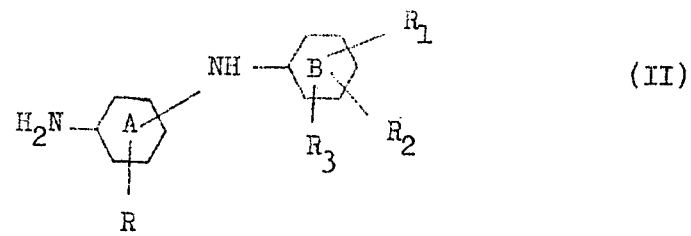
5.

10.



y el resto de un componente diazoico arbitrario; Me significa un átomo de metal y n representa 0-3, caracterizado porque, en secuencia arbitraria, 1 mol del compuesto diazónico de una amina de fórmula:

15.



Handwritten signature or initials.

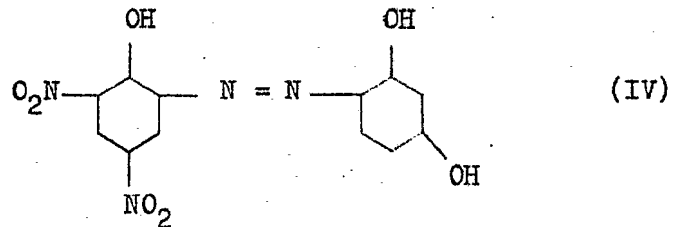
382471



y 0 a 3 moles del compuesto diazónico de una amina de fórmula:

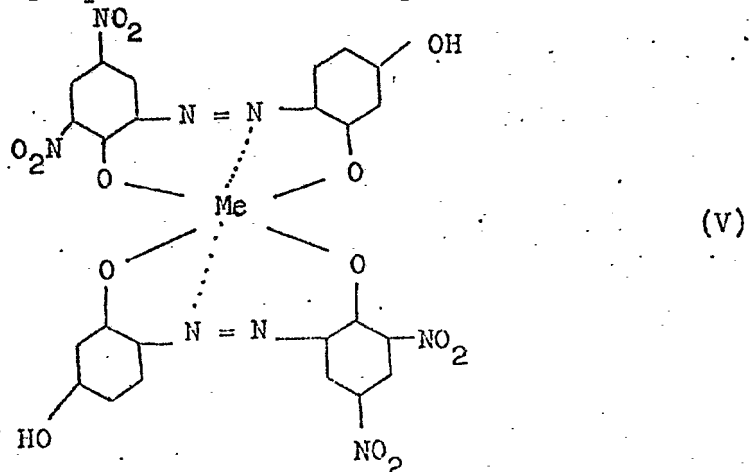


se copula con dos moles de un compuesto de fórmula:



5. y el compuesto azóico obtenido se metaliza en sustancia con un medio donador de metal al compuesto de fórmula (I).

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un mol de un compuesto de fórmula:



10. se copula con 1 mol del componente diazónico de una amina de fórmula (II) y 0 a 3 moles del compuesto diazónico de una amina de fórmula (III).

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean compuestos donadores de hierro.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean compuestos donadores de cromo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean compuestos donadores de cobalto.

heli



382471

6.- Procedimiento para la obtención de colorantes poliazóicos metálicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 11 ENE. 1973

SANDOZ A.G.

I. GOMEZ ACEBO Y MODEX
p. p. Elmerdo L. Gosta Fernández