

REGISTRO TECNICA
CLASIFICACION
CLASE C09
SUBCLASE B

382875
PATENTE DE INVENCIÓN

Case 150-3100.

1050/Dr. Zg/Ki

382875
Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES POLIAZOICOS Y SUS COMPUESTOS COMPLEJOS METALICOS.

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

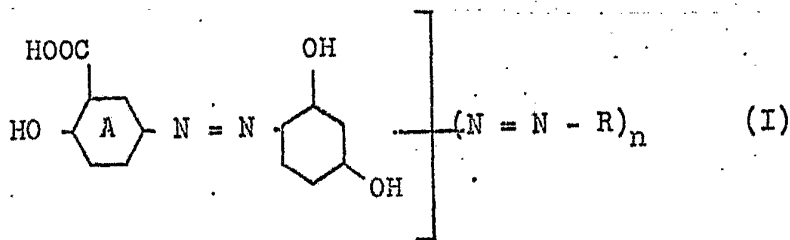
5. La finalidad de la invención son colorantes poliazocicos y sus compuestos complejos metálicos que como ermezón básico contienen un compuesto monoazoico de un ácido amino-hidroxibencenocarboxílico disotado y un 1,3-dihidroxibenceno, para el teñido de cuero con mejorada estabilidad al ácido.

El objeto de la invención son, por lo tanto,

19 AGO 1938

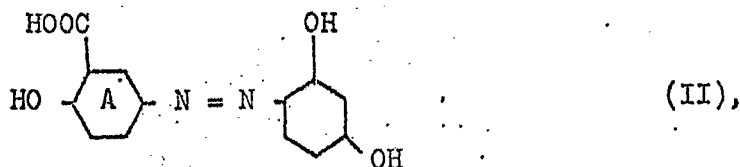


colorantes poliezoicos y sus compuestos complejos metálicos, así como las mezclas de tales colorantes que en la forma libre de metal corresponden a la fórmula



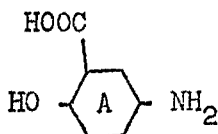
5. en la que R significa el resto de un componente diazoico arbitrario conteniendo grupos ácidos sulfónico y n representa 1 ó 2, y el anillo aromático A puede estar ulteriormente sustituido por un resto alquilo, en caso dado sustituido.

10. Los colorantes poliezoicos y sus compuestos complejos metálicos se pueden obtener si el compuesto monoazoico de fórmula





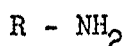
obtenido por copulsi3n de una amine diazotada de f3r-
mula



(III)

5.

con un 1,3-dihidroxibenceno, se copula con 1 o 2
moles de una amine diazotada, que contiene grupos
3cido sulf3nico, de f3rmula



(IV)

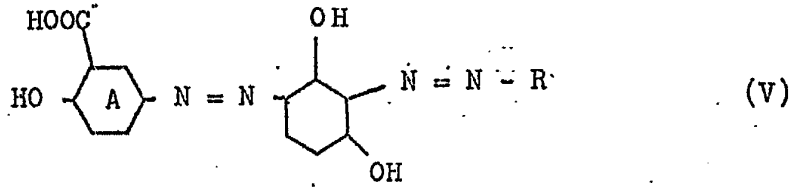
10.

y los colorantes polizoicos obtenidos se tratan,
en caso deseado, en sustancia o sobre la fibra con agen-
tes cededores de metal.

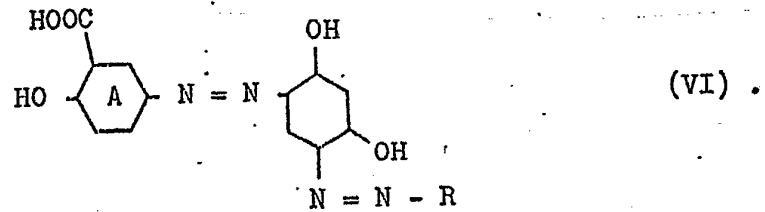
Buenos colorantes corresponden en su for-
ma libre de metal a la f3rmula

382875

- 4 -

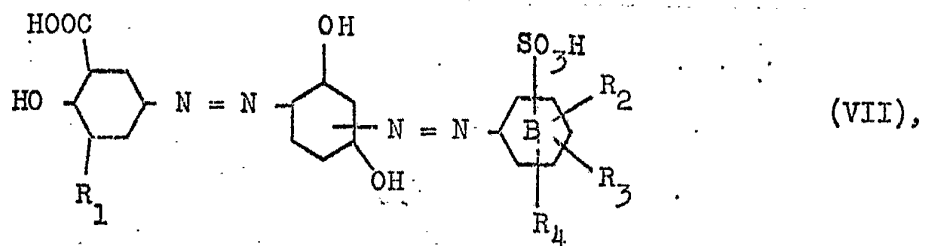


o a la fórmula



Colores iguales de buenos corresponden en su forma libre de metal a la fórmula

5.

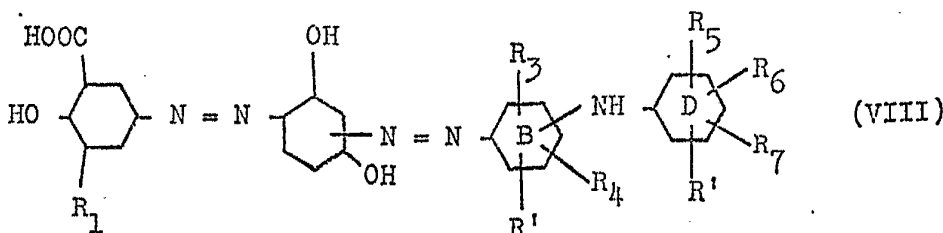


en la que R_1 significa hidrógeno o un resto alquilo de bajo peso molecular, en caso dado sustituido y R_2 , R_3 y R_4 , en caso dado, significan hidrógeno,



nitro, alquilo, en caso dado sustituidos o alcoxi o arilo o hidroxialquilo, $-SO_3H$, $-COOH$ ó halógeno o un grupo amino, en caso dado sustituidos, y el anillo aromático B puede estar ulteriormente sustituido, o pueden corresponder a la fórmula

5.

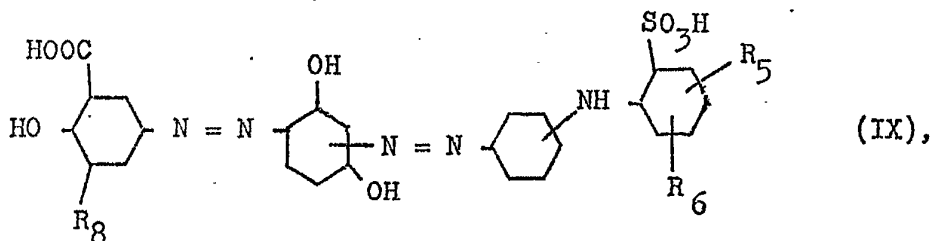


en la que, R_5 , R_6 y R_7 significan en cada caso hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo, en caso dado sustituido o alcoxi, $-COOH$ ó $-SO_3H$ y R' significa hidrógeno o el grupo ácido sulfónico, los anillos B y/o D lleven un grupo ácido sulfónico y el anillo D aromático puede estar ulteriormente sustituido.

10.

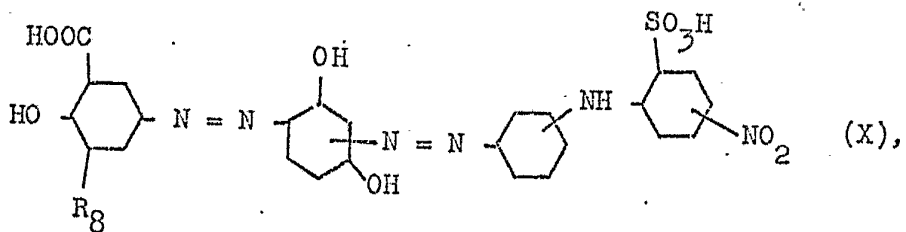
Colores similaresmente buenos corresponden en su forma libre de metal a la fórmula

15.



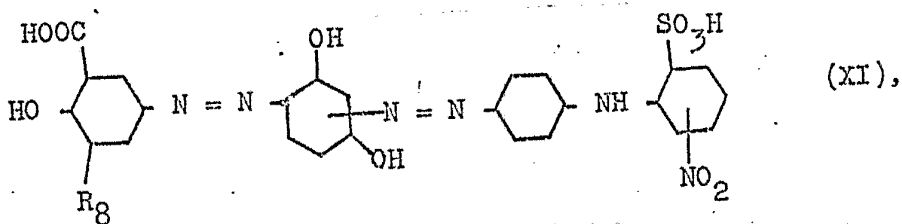


en la que R₈ significa hidrógeno o metilo, o a la fórmula

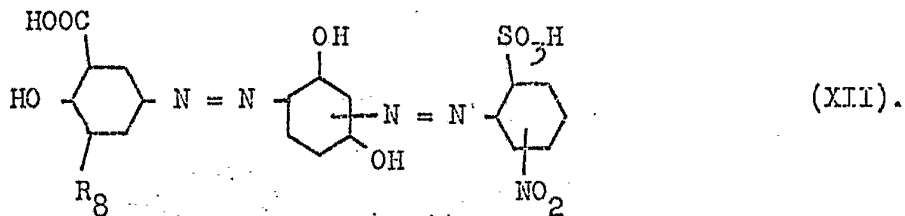


o a la fórmula

5.



o especialmente a la fórmula





5. Les copulaciones se pueden realizar según métodos en si conocidos, por ejemplo, en medio acuoso a temperaturas de unos 0° hasta temperatura ambiente y en medio alcalino, ventajosamente a un Ph de 9 - 10 para la obtención de un compuesto de fórmula (II) y en medio ácido, preferentemente a un pH de 6 a 6,5, para la copulación al colorante final.

10. Para la obtención de los compuestos complejos metélicos se pueden emplear, por ejemplo, compuestos del cromo, cobre, níquel, manganeso, cobalto o hierro.

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 trabaje ventajosamente en medio ácido, pero la metalización se puede realizar, en caso dado también en medio neutro hasta alcalino.

20. Compuestos del cobre adecuados son, por ejemplo, el cuprisulfato, el cupriformiato, el cupriacetato o el cloruro cúprico.

Como compuestos de níquel sirven, por ejemplo, el formiato de níquel, el acetato de níquel y el sulfato de níquel.

**382875**

5. Compuestos adecuados del cromo son, por ejemplo, el trióxido de cromo, el fluoruro crómico, el acetato crómico, el cromisulfato potásico o el cromisulfato amónico. También los cromatos, por ejemplo, el cromato o bicromato sódico y potásico son excelentemente adecuados para la metalización.

Como compuestos del manganeso, cobalto o hierro sirven, por ejemplo, el formiato, acetato, sulfato o cloruro de manganeso, cobalto o hierro.

10. En la metalización de mezclas se pueden hacer reaccionar dos compuestos poliazocicos iguales o como mínimo distintos entre sí, por ejemplo, de fórmula (I). Se pueden obtener por lo tanto así llamados complejos metálicos homogéneos, unitarios o simétricos o heterogéneos, mixtos o asimétricos.

15. Halógeno significa en todos los casos bromo o fluor, preferentemente, sin embargo, cloro.

20. Restos de alquilo o alcoxi, en caso dado sustituidos, son ventajosamente los restos de alquilo o alcoxi de bajo peso molecular, conteniendo por ejemplo 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Si estos restos están sustituidos entonces contienen especialmente átomos de halógeno, el grupo hidroxilo o ciano; estos restos signifiquen por lo tanto especialmente metilo, etilo,

382875

19 AGO



propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, metoxi, etoxi, cisnetilo, hidroxietilo, clorometilo, cloroetilo, etc.

5. Restos de componentes diazoicos arbitrarios que contienen grupos ácido sulfónico son, por ejemplo, los compuestos diazoicos de aminobencenos, aminonaftalinas, aminohidroxinaftalinas, ácidos aminonaftalin-sulfónicos, ácidos aminohidroxinaftalin sulfónicos, etc. en caso dado sustituidos, pudiendo
10. estos, así como también los restos arilo y los anillos B y/o D, estar ulteriormente sustituidos por halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, amino, alquilo, alcoxi, ácido sulfónico, carboxilo, amida del ácido sulfónico ó carboxílico, alquil- o arilsulfonilo, etc.; estos
15. pueden estar también sustituidos por compuestos azoicos.

- Los compuestos poliazocicos pueden llevar además del presente grupo ácido carboxilo o sulfónico, 0 a 4 ulteriores grupos ácido sulfónico o carboxílico, ventajosamente contienen estos adicionalmente 0 a 2 grupos de estos iguales o diferentes.

20. Los colorantes, en caso dado metalizados sirven para teñir y estampar el cuero. Para ello se pueden emplear también mezclas de varios colorantes.



5.

Los colorantes se caracterizan por una buena capacidad de igualación, constancia en la tonalidad sobre cueros de distinto curtimiento, buena capacidad de síntesis del colorante en baño de teñido neutro hasta debilmente ácido, buena solidez al desfloramiento sobre cueros de velour al cromo, buena solidez a la migración sobre cloruro de polivinilo y goma crepé, buena solidez al agua, al lavado, al sudor y al formaldehído, buena solidez al planchado y buena solidez a la luz. Teñido sobre poliámidos naturales y sintéticos poseen los colorantes buenas solidesces a la luz y al mojado.

10.

15.

En comparación con el colorante más parecido conocido por la patente británica 435.477 poseen los colorantes una mejor solubilidad, especialmente en agua, y una mejor estabilidad al ácido.

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

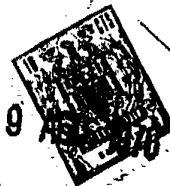
20.

EJEMPLO 1

=====

16,0 partes de ácido l-amino-4-hidroxibenzeno-3-carboxílico se disuelven en 100 partes de agua y 11 partes de una solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. A la solución se le agregan 25 partes de solución 4-n. de nitrito sódico y la mezcla se vierte bajo

25.



buena agitación en una preparación compuesta de 30 partes de ácido clorhídrico al 30 %, 50 partes de agua y 50 partes de hielo. El compuesto diazoico así obtenido se vierte en el transcurso de 30 minutos en una preparación compuesta de una solución de 11 partes de 1,3-dihidroxibenceno, 200 partes de agua y 50 partes de hielo con un pH de 9 - 10. La solución con el colorante monoazoico obtenida se pone ácida al congo con ácido clorhídrico y el colorante precipitado se separa por filtración.

Este colorante monoazoico se disuelve en 2000 partes de agua, conteniendo 25 partes de bicarbonato sódico y a esta solución se le agrega lentamente a 0 - 5º, el compuesto diazoico de 22,8 partes de 1-amino-2-sulfo-4-nitrobenceno. La copulación se presenta a un pH de 6-6,5 y a 0 - 5º.

Después de la copulación se seca el colorante mediante adición de cloruro de sodio. En estado seco representa un polvo marrón que tiñe el cuero en tonalidades marrón amarillentas, muy iguales y brillantes.

EJEMPLO 2
=====

1/2 moles del colorante diazoico obtenido según las indicaciones del ejemplo 1 se disuelve en 5000 partes de agua y se hace reaccionar a 100-120º



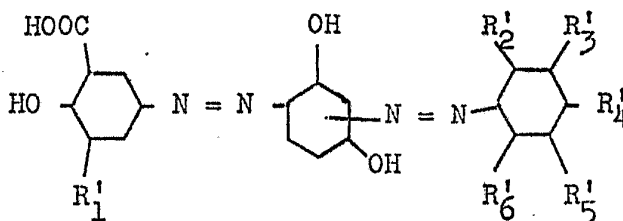
durente 2 horas con cloroformiato que se obtiene por precipitación de 250 partes de alumbre crómico con 250 partes de solución de hidróxido sódico y solución del residuo en 30 partes de ácido fórmico el 85 %.

9.

El complejo de cromo obtenido tiñe la poliámida natural y sintética, por ejemplo, el nylon y la lana, así como el cuero, en tonalidades marrón amarillento sólidas, sólidas a luz.

10.

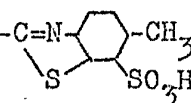
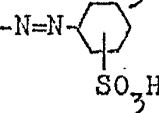
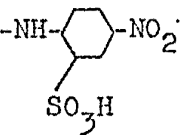
En la tabla a continuación se indica la constitución estructural de ulteriores colorantes. Estos se pueden obtener según las indicaciones en los ejemplos 1 y 2. En su forma libre de metal corresponden a la fórmula



15.

en la que R1' hasta R6' tienen los significados indicados en la tabla. Una columna ulterior (Me) en la tabla indica el metal empleado para la formación del complejo de metal.



Ejem- plo Nº	R ₁ ¹	R ₂ ¹	R ₃ ¹	R ₄ ¹	R ₅ ¹	R ₆ ¹	Me	Tonalidad del teñido sobre cuero
3	H	CH ₃	H	SO ₃ H	H	H	-	marrón ama- rillento
4	H	OCH ₃	H	H	SO ₃ H	H	-	marrón ro- jizo
5	H	OCH ₃	H	SO ₃ H	H	H	Co	marrón ama- rillento
6	H	OCH ₃	H	NO ₂	SO ₃ H	H	-	"
7	H	H	Cl	SO ₃ H	H	Cl	-	"
8	H	H	H	NHCOCH ₃	H	SO ₃ H	-	"
9	H	H	Cl	CH ₃	H	SO ₃ H	-	"
10	CH ₃	H	SO ₃ H	H	H	COOH	-	"
11	CH ₃	H	H	SO ₃ H	H	H	-	marrón-rojo amarillento
12	CH ₃	SO ₃ H	H	SO ₃ H	H	H	-	marrón-ro- jizo
13	CH ₃	SO ₃ H	H	H	SO ₃ H	H	-	"
14	CH ₃	H	NO ₂	H	H	SO ₃ H	-	marrón-ama- rillento
15	CH ₃	H	H	SO ₃ H	H	NO ₂	-	"
16	CH ₃	H	H	CH ₃	H	SO ₃ H	-	"
17	CH ₃	H	CH ₃	H	H	SO ₃ H	-	"
18	CH ₃	SO ₃ H	H	CH ₃	H	CH ₃	-	"
19	CH ₃	H	SO ₃ H	CH ₃	H	SO ₃ H	-	"
20	CH ₃	H	H	OCH ₃	H	SO ₃ H	-	marrón-ro- jizo
21	CH ₃	H	OCH ₃	H	H	SO ₃ H	-	"
22	CH ₃	SO ₃ H	H	Cl	H	H	-	"
23	CH ₃	SO ₃ H	H	Cl	Cl	H	-	"
24	CH ₃	H	H		H	H	-	marrón-ama- rillento
25	CH ₃	H	H		H	H	-	"
26	CH ₃	H	H		H	H	-	marrón

382875



- 14 -

Ejemplo de teñido A

5. 100 partes de cuero de grano el cromo, recién curtido y neutralizado, se batan en la tina de teñido durante 30 minutos en una flotada 250 partes de agua de 65° y 1 parte del colorante obtenido se ún el ejemplo 1, en el mismo baño se trata durante otros 30 minutos con 2 partes de un licker graso aniónico a base de aceite de hígado de bacalo sulfonizado y los cueros se secan y aprestan en la forma usual. Se obtiene un cuero teñido en forma muy igualada en tonalidad marrón amarillento.
- 10.

Ejemplo de teñido B

15. 100 partes de cuero de velour de ternera se batan con 1000 partes de agua y 2 partes de emonisco en la tina de teñido durante 4 horas y a continuación se tiñe con un baño fresco.

20. En 500 partes de agua de 65°, 2 partes de emonisco, 10 partes del colorante descrito bajo ejemplo 1 disuelto se tiñe durante 1 hora y 30 minutos el cuero de ternera previamente batado. Para gotar el baño de teñido se agregan lentamente 4 partes de ácido fórmico (al 85 %) y se sigue tiñiendo hasta completar la fijación del colorante.

El cuero velour enjuagado en la forma usual,

382875

19 AGO



- 15 -

secado y aprestado dan después del desfloramiento del lado velour un cuero de velour muy igualado teñido marrón emsriiento.

Ejemplo de teñido C

5.

100 partes de cuero de oveja, curtido en forma vegetal al cromo, 10 partes del colorante obtenido en el ejemplo 1 se batnen en la tina de teñido en una flota de 1000 partes de agua de 55° y 1,5

10.

partes de una emulsión de aceite espermecético aniónico durante 45 minutos y el colorante se fija sobre el cuerpo durante 30 minutos mediante lenta adición de 5 partes de ácido fórmico (al 85 %). Después del secado y aprestado usual se obtiene un cuerpo en tonalidad de color marrón emsriiento de buena igualdad.

15.

Ejemplo de teñido D

20.

Una solución de 20 partes del colorante obtenido según el ejemplo 1 en 847 partes de agua, 150 partes de glicol etílico y 3 partes de ácido fórmico (al 85 %) se aplica mediante pulverización, aselpamien to y riego sobre el lado de greno de un cuerpo de box-calf desflorado, curtido en forma combinada. El cuerpo se seca bajo condiciones benignes y se apresta. Se obtiene un cuero de tonalidad marrón emsriiento y de buenos solideces.

382875

- 16 -



5. La presente realización así ejemplificada es ilustrativa y no limitativa, por lo cual podrán introducirse modificaciones o mejoras al ejemplo de realización precedentemente detallado, sin escapar por ello a los alcances de la esfera de protección de la presente patente de invención, la cual queda en lo fundamental, definida por las reivindicaciones que siguen.

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento , así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza nº 12687/69 de 21 de agosto de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que Conceden los Convenios Internacionales en vigor , siendo lo que constituye la esencia del referido invento, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, sobre:

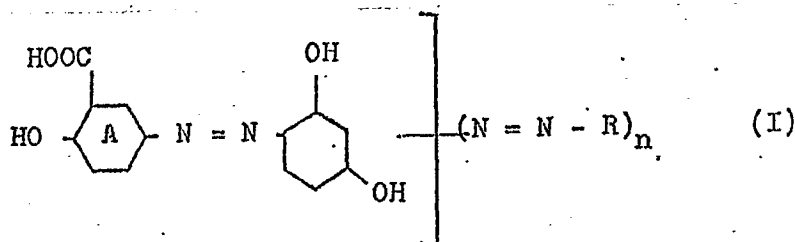
20. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES POLIAZOICOS Y SUS COMPUESTOS COMPLEJOS METALICOS, caracterizándose por lo siguiente:

25.



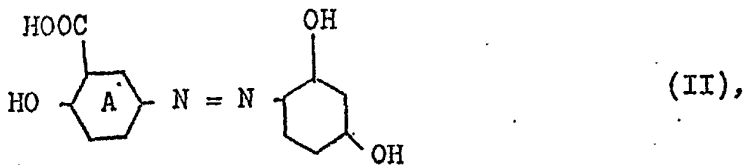
1.- Procedimiento para la obtención de colorantes poliazocicos y sus compuestos complejos metálicos, así como las mezclas de tales colorantes, que en la forma libre de metal corresponden a la fórmula

5.



en la que R significa el resto de un componente diazoico arbitrario que contiene grupos ácidos sulfónico y n representa 1 ó 2, y el anillo aromático A puede estar ulteriormente sustituido por un resto alquilo, en caso dado sustituido, CARACTERIZADO porque el compuesto monoazoico de fórmula

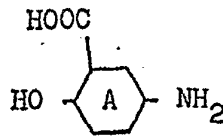
10.



obtenido por copulación de una amina diazotada de fórmula

Handwritten signature or mark

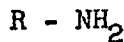
382875



(III)

con un 1,3-dihidroxibenceno, se copula con 1 ó 2 moles de una amina diazotada, que contiene grupos ácido sulfónico de fórmula

5.



(IV)

2.-Procedimiento para la obtención de colorantes poliazoicos y sus compuestos complejos metálicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 AGO. 1970
SANDOZ A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. / firmados: A. GARCIA BRAVO

[Handwritten signature]