



Int. Cl.²: C09B//D06P

19742

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25 Boulevard de l'Amiral Bruix,

PARIS 16e, Francia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE

LOS COLORANTES PENTAQUIS-AZOICOS.

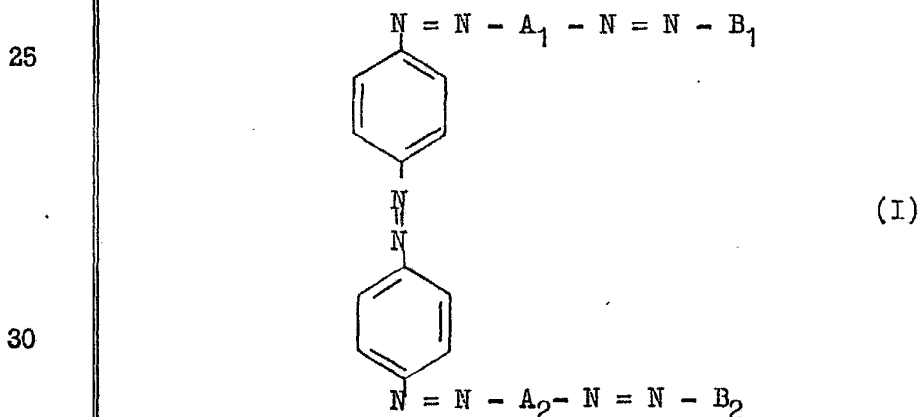
Prioridad: Patente francesa n.º 72 32530 del 14.9.72



1 Ya son conocidos los colorantes poliazóicos deriva-
dos de la bencidina (ó 4,4'-diamino-bifenilo), utilizables en
el teñido de fibras vegetales como el algodón y de fibras ani-
males como la seda y el cuero, en tonalidades que oscilan en-
5 tre azules y negras. Sin embargo, se sabe igualmente que la
bencidina utilizada como materia prima en la preparación de
estos colorantes es un producto eminentemente tóxico que pro-
voca cáncer de vejiga.

10 Por otra parte, ciertos colorantes de bencidina, por
ejemplo el colorante conocido en el Colour Index con el nú-
mero 30.235 y el más utilizado para el teñido del algodón y
del cuero en negro, solo presentan una solubilidad limitada
en el agua; debido a esto, cuando son aplicados sobre el cuero,
se depositan principalmente en la superficie del mismo y son
15 eliminados en una proporción importante durante el apomazado
o el amolado.

Esta invención, realizada en los servicios de la fir-
ma solicitante, se refiere a nuevos colorantes pentaquis-azoi-
cos hidrosolubles, derivados del 4,4'-diaminoazobenceno, pro-
20 ducto mucho menos tóxico que la bencidina; estos colorantes,
que presentan un interés muy grande en el teñido de las fi-
bras animales o vegetales en tonalidades de azules a negras,
responden a la siguiente fórmula general:

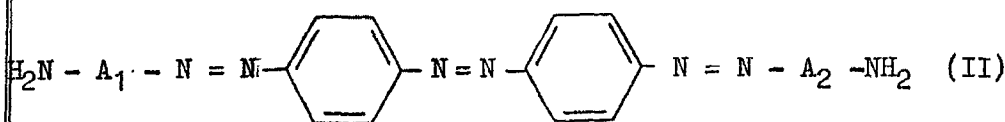




1 donde A₁ y A₂ representan los restos, iguales o diferentes,
de ácidos aminonaftalen-mono- o di-sulfónicos eventualmente
sustituídos con un grupo hidroxí; B₁ y B₂ representan los res-
5 tos, iguales o diferentes, de copulantes de las series bencé-
nica, naftalénica, heterocíclica, alifática o arilalifática.

Los colorantes de fórmula I presentan una mayor solu-
bilidad en agua que los colorantes derivados de la bencidina.
Poseen una excelente afinidad por los cueros de todos los cur-
tidos así como por el algodón y la seda. Los teñidos obtenidos
10 están bien unidos, son sólidos a la luz, a las diferentes prue-
bas de lavado, al frotamiento en seco y en mojado y a los di-
solventes. En el caso particular de los teñidos sobre cuero,
se observa una mejor unión y una mayor penetración que con los
colorantes derivados de bencidina. Esto es especialmente im-
15 portante para los cueros que deben ser apomazados o amolados
después de teñidos, porque no es necesario que esta operación
mecánica suponga un aclaramiento de la tonalidad, lo que, en
el caso de un negro, daría una coloración grisácea en la su-
perficie del cuero apomazado o amolado.

20 Los colorantes de fórmula general (I) pueden ser pre-
parados por copulación del derivado tetrazoico de un mol de
4,4'-diaminoazobenceno con dos moles, iguales o diferentes,
de ácido aminonaftalen-mono- o di-sulfónico eventualmente sus-
tituído con un grupo hidroxí y después tetrazotación del com-
25 puesto trisazoico de fórmula:





1 así obtenido y finalmente copulación del derivado tetrazoico
con un mol de un copulante B_1-H y un mol de un copulante B_2-H ,
pudiendo ser los copulantes B_1-H y B_2H diferentes o, preferi-
blemente, iguales.

5 Como ejemplos de ácidos aminonaftalen-mono- o di-
sulfónicos, utilizables para la preparación de los colorantes
de fórmula (I), podemos citar el ácido 1-amino-8-hidroxi-nafta-
talen-3,6-disulfónico, el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-
4,6-disulfónico, el ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-di-
10 sulfónico, el ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico,
el ácido 3-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico, el ácido
1-amino-naftalen-6-sulfónico y el ácido 1-amino-naftalen-7-
sulfónico.

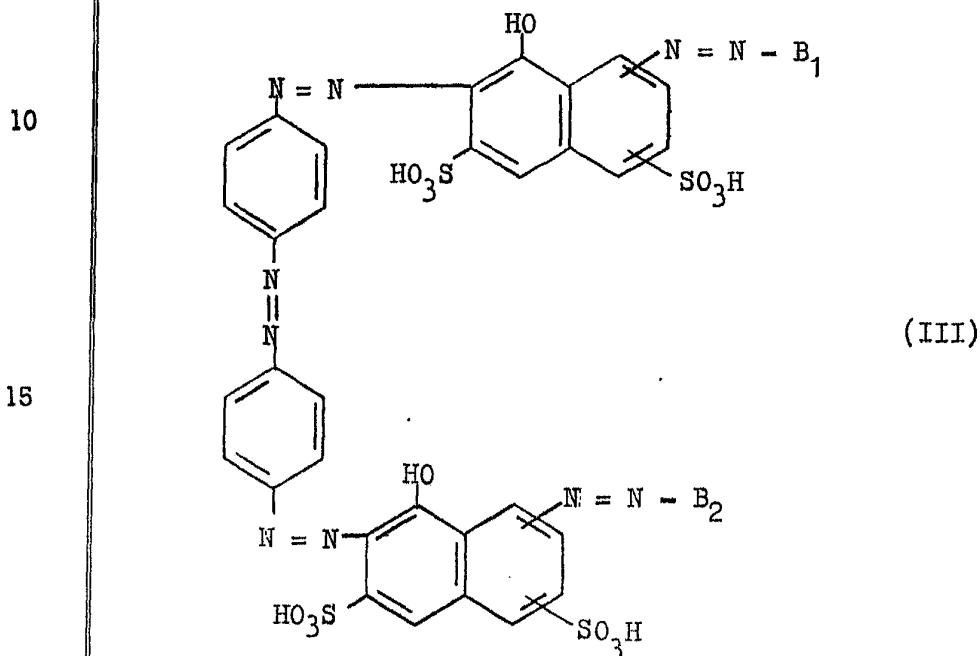
15 Como ejemplos de los copulantes B_1-H y B_2-H , podemos
citar los compuestos alifáticos como acetilacetona, acetilace-
tato de etilo y malonato de etilo; compuestos bencénicos como
1,3-dihidroxibenceno, 1,3-diaminobenceno, 1-amino-3-hidroxi-
benceno y sus derivados sustituidos en el núcleo bencénico
con grupos metilo, ácido sulfónico o ácido carboxílico; com-
20 puestos naftalénicos como las naftilaminas, los naftoles, los
amino-hidroxi-naftalenos y sus derivados sustituidos en uno
o los dos núcleos bencénicos con uno o varios grupos ácido
sulfónico; compuestos heterocíclicos como las 1-fenil-3-me-
til- ó 3-carboxi-5-pirazolonas y sus derivados sustituidos en
25 el grupo fenilo con uno o varios átomos de cloro o grupos áci-
do sulfónico; compuestos arilalifáticos como la N-acetilacetil-
anilina y sus derivados sustituidos en el núcleo bencénico
con grupos metilo o ácido sulfónico o con átomos de cloro.

30 Según la naturaleza de los restos A_1 , A_2 , B_1 y B_2 ,



1 se obtienen colorantes que presentan una gran variedad de tonalidades negras, de azules a azules intensas, violetas y una gran variedad de propiedades.

5 Cuando se desea una penetración total del colorante, por ejemplo en el teñido de los artículos de piel para prendas de vestir y guantes, se utilizan preferentemente los colorantes de fórmula general:

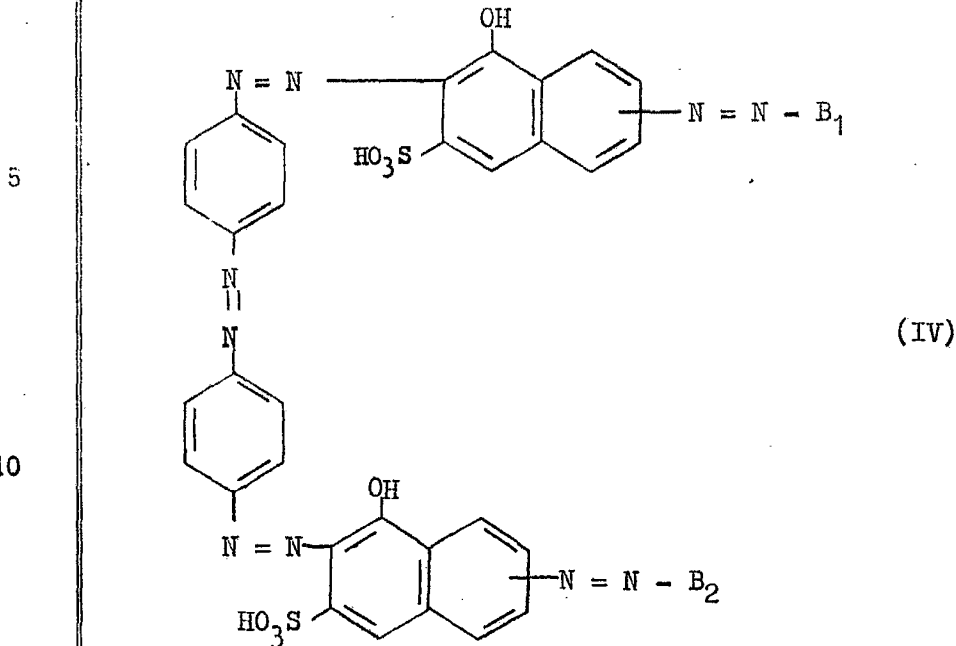


20 donde los restos B_1 y B_2 son preferiblemente iguales. Estos colorantes tiñen los cueros puro cromo, recurtidos al cromo o mediante un tanino vegetal o sintético y con acabado terciopelo, o las pieles finas para prendas de vestir y guantes, de curtido al cromo, recurtidos con un tanino vegetal o sintético, en todo el espesor del cuero dando sin embargo una tonalidad superficial llena, de tono subido y bien unida. En todos los otros tipos de cuero, como en box por ejemplo, dan tonalidades plenas, intensas, bien unidas y bien penetradas.

30 Por el contrario, si se desea realizar un teñido superficial, de color subido y de bajo coste, se utilizan ven-

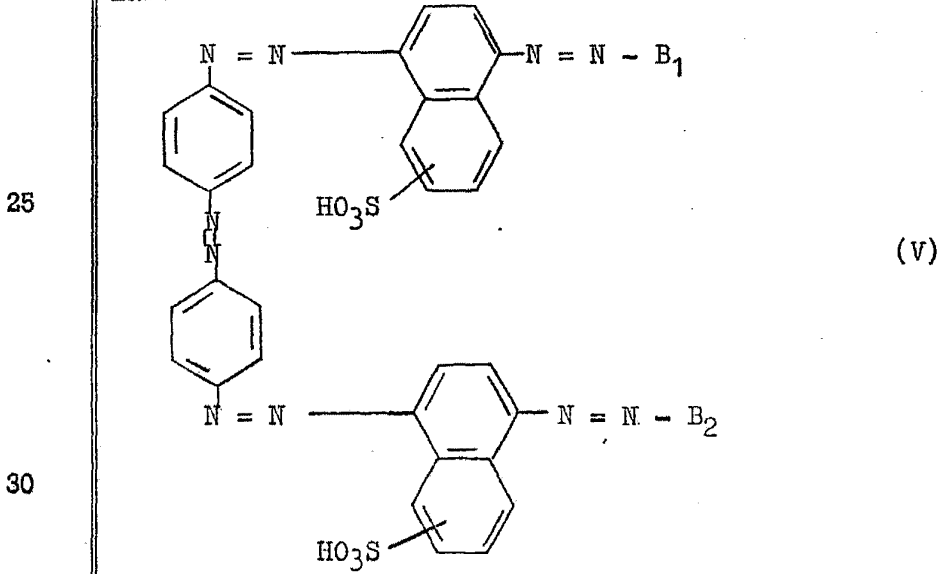


1 tajosamente los colorantes de fórmula general:



15 donde los restos B_1 y B_2 son preferiblemente iguales. Estos colorantes dan sobre el cuero unas tonalidades bien penetradas, pero menos que con los colorantes de fórmula (III).

20 Para el teñido del algodón se prefieren los colorantes de fórmula (IV) a los de fórmula (III) porque conducen a un agotamiento más rápido del baño de teñido. Los colorantes de fórmula (III) y los colorantes que responden a las fórmulas:

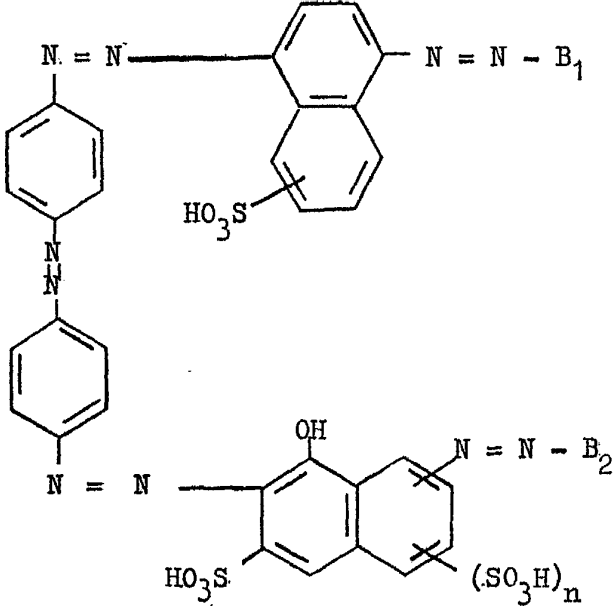




1

5

10



(VI)

15

donde n representa el número 0 ó 1 y los restos B₁ y B₂ son preferiblemente idénticos, tampoco están desprovistos de interés para el teñido del algodón.

20

Como consecuencia de su excelente solidez frente a los ácidos, los colorantes de fórmula (I) permiten obtener unas tonalidades constantes sobre pieles procedentes de diferentes curtidos.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla. Salvo indicación en contrario, las partes se dan en peso.

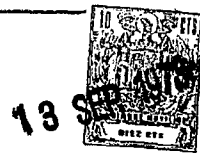
EJEMPLO 1

25

Se disuelven 21,2 partes de 4,4'-diaminoazobenceno en 400 partes de agua a 70°C, con ayuda de 70 partes de una solución a 20° Bé de ácido clorhídrico. Se enfría a 20°C y después se añade hielo hasta 5°C. Entonces se agrega una solución de 14 partes de nitrito sódico en 28 partes de agua y se tetrazota durante 1 hora a 5°C.

30

Durante este tiempo, se prepara una solución de



1 68,2 partes de la sal monosódica del ácido 1-amino-8-hidroxi-
naftalen-3,6-disulfónico en 400 partes de agua; se lleva el
pH a 7 por adición de una solución de hidróxido sódico a 36°
5 5° C por adición de hielo.

Sobre la solución así obtenida se vierte durante
1 hora la solución del derivado tetrazoico. La copulación es
muy rápida. Cuando se ha terminado, se lleva el pH a 4 por
adición de una solución a 20° Bé de ácido clorhídrico; des-
10 pués se agregan 70 partes de esta misma solución de ácido
clorhídrico y, manteniendo la temperatura a 10° C, se introdu-
ce una solución de 14 partes de nitrito sódico en 28 partes de
agua. Se diazota el colorante trisazoico durante 3 horas y
después se añade una solución de 21,8 partes de 3-aminofenol
15 en 400 partes de agua y, a lo largo de 15 minutos, se lleva el
pH a 8 por adición de carbonato sódico. Se deja terminar la
copulación y después se precipita el colorante pentaquis-
azoico por adición de ácido clorhídrico y cloruro sódico. El
colorante precipitado se filtra y se seca; igualmente puede
20 ser aislado por pulverización de la solución en un recinto
donde circula una corriente de aire caliente.

Así se obtiene el bi-4,4'-[1-(2-amino-4-hidroxife-
nilazo)-3,6-disulfo-8-hidroxi-naftil(7)azo]-azobenceno, que
25 tiñe los cueros de diferentes curtidos y el algodón en tonali-
dades negras ligeramente verdosas, que presentan excelente
solidez a las pruebas habituales.

La Tabla I dada a continuación contiene otros ejem-
plos de colorantes pentaquis-azoicos de la invención, prepara-
dos por el procedimiento del Ejemplo 1, pero sustituyendo el
30 3-aminofenol por una cantidad equivalente del copulante B-H



1 de la segunda columna.

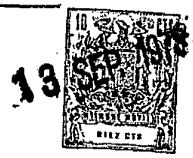
TABLA I

Ej.	Copulante B-H	tonalidad sobre cuero	
2	1,3-dihidroxibenceno	negro	
5	3	1,3-diaminobenceno	negro ligeramente verdoso
	4	2,4-diaminotolueno	negro
	5	2-hidroxinaftaleno	azul intenso rojizo
	6	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	azul rojizo
10	7	N-sulfometil-m-aminofenol	azul verdoso
	8	acetilacetato de etilo	azul intenso
	9	N-acetilacetil-anilina	azul intenso verdoso
	10	3-sulfo-N-acetilacetil-anilina	" " "
	11	ácido 1-hidroxi-naftalen-4-sulfónico	azul intenso rojizo
15	12	1,2-dihidroxibenceno	violeta
	13	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	negro verdoso
	14	2',5'-dicloro-4'-sulfo-1-fenil-3-metil-5-pirazolona	azul intenso verdoso
	15	ácido 1-amino-naftalen-6-sulfónico	azul rojizo
20	16	ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-4-sulfónico	azul intenso rojizo
	17	ácido 2-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	azul intenso rojizo
	18	ácido 2-hidroxi-naftalen-8-sulfónico	azul intenso rojizo
25	19	acetilacetona	azul intenso
	20	malonato de etilo	" "

EJEMPLO 21

Si en el Ejemplo 1 se sustituye el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico por 47,8 partes de ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico, se obtiene el bis-

30



1 4,4'-[2-(2-amino-4-hidroxi-fenilazo)-8-hidroxi-6-sulfo-naftil(7)azo]-azobenceno que tiñe los cueros de diferentes curtidos y el algodón en tonalidades negras de tendencia verdosa.

5 La Tabla II dada a continuación contiene otros ejemplos de colorantes pentaquis-azoicos de la invención, preparados operando como en el Ejemplo 1 pero sustituyendo, por una parte, el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico por 47,8 partes de ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico y, por otra parte, el 3-aminofenol por una cantidad equivalente del copulante B-H indicado en la segunda columna.

TABLA II

Ej.	Copulante B-H	tonalidad sobre cuero
15 22	1,3-diaminobenceno	negro rojizo
23	1,3-dihidroxibenceno	negro
24	2,4-diaminotolueno	negro rojizo
25 25	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	negro
20 26	ácido 2,4-diamino-benzosulfónico	"
27	N-sulfometil-m-aminofenol	"
28	4'-sulfo-1-fenil-3-metil-5-pirazolona	negro rojizo

EJEMPLO 29

25 Si en el Ejemplo 21 se sustituye el ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico por la misma cantidad de ácido 3-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico, se obtiene un colorante de tonalidad y propiedades similares.

EJEMPLO 30

30 Si en el Ejemplo 1 se sustituye la sal monosódica del ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico por la mis-



1 ma cantidad de sal monosódica del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico, se obtiene un colorante que tiñe los cueros de diferentes curtidos y el algodón en tonalidades negras muy sólidas a las pruebas habituales.

5 La Tabla III dada a continuación contiene otros ejemplos de colorantes pentaquis-azoicos de la invención, preparados como en el Ejemplo 1 pero sustituyendo, por una parte, la sal monosódica del ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico por la misma cantidad de sal monosódica del ácido 10 2-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico y, por otra parte, el 3-aminofenol por una cantidad equivalente del copulante B-H indicado en la segunda columna.

TABLA III

Ej.	Copulante B-H	tonalidad sobre cuero
15 31	1,3-dihidroxibenceno	negro violáceo
32	1,3-diaminobenceno	negro azulado
33	ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	azul rojizo
34	N-sulfometil-m-aminofenol	negro

EJEMPLO 35

20 Si en el Ejemplo 1 se sustituye el ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico por la misma cantidad de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-4,6-disulfónico, se obtiene un colorante de tonalidad y propiedades similares.

EJEMPLO 36

25 Como se indica en el Ejemplo 1, se tetrazotan 21,2 partes de 4,4'-diaminoazobenceno, después se introduce en la solución del derivado azotetrazoico, en el espacio de 1 hora, una solución de 44,6 partes de ácido 1-amino-naftalen-6-sulfónico en 400 partes de agua, llevada a pH 7 aproximadamente

30



1 por adición de una solución de hidróxido sódico a 36° Bé.
 Entonces se añade a lo largo de 1 hora una solución al 20 %
 de carbonato sódico para llegar a pH 7 y se deja terminar
 la copulación durante unos 30 minutos. A continuación la
 5 suspensión del colorante trisazoico obtenida se lleva a pH 4
 por adición de una solución a 20° Bé de ácido clorhídrico y
 después se añaden otras 70 partes de esta misma solución de
 ácido clorhídrico. Manteniendo la temperatura a 5°C, se agre-
 ga una solución de 14 partes de nitrito sódico en 28 partes
 10 de agua y se diazota durante 3 horas a 5°C. Entonces se añ-
 de una solución a pH 7 de 44,8 partes de ácido 1-hidroxi-
 naftalen-4-sulfónico en 400 partes de agua conteniendo un
 poco de hidróxido sódico. Finalmente, en el espacio de 15 mi-
 nutos, se añade carbonato sódico para llegar a un pH de 8.
 15 Cuando la copulación ha terminado, se aísla el colorante por
 los procedimientos habituales. El bis-4,4'-[4-[1-hidroxi-4-
 sulfo-naftil(2)azo]-7-sulfo-naftil(1)azo]-azobenceno así
 obtenido tiñe los cueros de diferentes curtidos en tonalida-
 des azul rojizo sólidas a las pruebas habituales.

20 La Tabla IV dada a continuación contiene otros ejem-
 plos de colorantes pentaquis-azoicos preparados como en el
 Ejemplo 36, pero sustituyendo el ácido 1-hidroxi-naftalen-4-
 sulfónico por una cantidad equivalente del copulante B-H in-
 dicado en la segunda columna.

TABLA IV

Ej.	Copulante B-H	tonalidad sobre cuero
37	3-sulfo-N-acetoacetyl-anilina	violeta
38	4'-sulfo-1-fenil-3-metil-5-pira- zolona	"
30	39 ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen- 3,6-disulfónico	negro



1

EJEMPLO 40

5

10

En la forma indicada en el Ejemplo 1, se tetrazotan 21,2 partes de 4,4'-diaminoazobenceno, después se añade durante 1 hora una solución a pH 7 de 22,3 partes de ácido 1-amino-naftalen-6-sulfónico en 200 partes de agua conteniendo un poco de hidróxido sódico. A continuación, en el transcurso de 1 hora, la mezcla se lleva a pH 7 por adición de una solución al 20 % de carbonato sódico. Cuando ha terminado la monocopulación, se introduce una solución a pH 7 de 34,1 partes de la sal monosódica del ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico en 200 partes de agua conteniendo un poco de hidróxido sódico y después se añaden 10 partes de carbonato sódico.

15

20

25

Cuando la copulación ha terminado, se lleva a pH 4 por adición de una solución de ácido clorhídrico a 20° Bé y después se añaden otras 70 partes de esta misma solución de ácido clorhídrico. Entonces se añade una solución de 14 partes de nitrito sódico en 28 partes de agua, se diazota durante 3 horas a 5°C y se añade una solución de 21,8 partes de 3-aminofenol en 400 partes de agua y después carbonato sódico hasta pH 8. Cuando la copulación ha terminado, se aísla el 4-[4-(2-amino-4-hidroxi-fenilazo)-7-sulfo-naftil(1)azo]-4'-[8-(2-amino-4-hidroxi-fenilazo)-3,6-disulfo-1-hidroxi-naftil(2)azo]-azobenceno así obtenido por los procedimientos habituales; tiñe los cueros de diferentes curtidos y el algodón en tonalidades azul intenso, especialmente sólidas a las pruebas habituales.

30

EJEMPLO 41

Se disuelven 6 partes del colorante obtenido en el Ejemplo 2 en 1000 partes de agua. Se lleva a 40°C y después



1 se introducen 100 partes de un tejido de algodón. Se lleva
la temperatura a 90°C a lo largo de 30 minutos y después se
agregan 25 partes de sulfato sódico. Se tiñe durante 30 minu-
5 tos a 90°C y luego se añaden de nuevo 25 partes de sulfato
sódico. Se tiñe durante 30 minutos más a 90°C y después se
enjuaga con agua fría y se seca. Así se obtiene una tonali-
dad negra de tono subido que presenta buenas propiedades ge-
nerales.

EJEMPLO 42

10 Se enjuaga, se neutraliza y después se enjuaga de
nuevo, 100 partes de un box-calf puro cromo y después se in-
troduce en una cubeta que contiene una solución de una parte
del colorante del Ejemplo 1 en 500 partes de agua. Se enfur-
te durante 45 minutos a 60°C y después se introduce una nu-
15 trición suspendida en 50 partes de agua mediante un disper-
sante. Se enfurte durante 30 minutos más y se somete a los
tratamientos habituales. El box-calf queda teñido uniforme-
mente en una tonalidad negra ligeramente verdosa, especial-
mente sólida a las pruebas habituales.

EJEMPLO 43

20 En presencia de un poco de amoníaco, se remojan
100 partes de una piel de borrego para prendas de vestir,
curtida al cromo y recurtida con un tanino sintético o vege-
tal. Se introduce en una cubeta que contiene una solución de
25 6 partes del colorante del Ejemplo 5 en 2000 partes de agua
a 60°C. Se enfurte durante 1 hora a 60°C y después se intro-
ducen 3 partes de ácido fórmico. Se enfurte durante 30 minu-
tos más, se enjuaga y se seca. Se obtiene una piel teñida
30 uniformemente, en todo su espesor, en una tonalidad azul in-
tenso rojizo, especialmente sólida a las pruebas habituales.



1

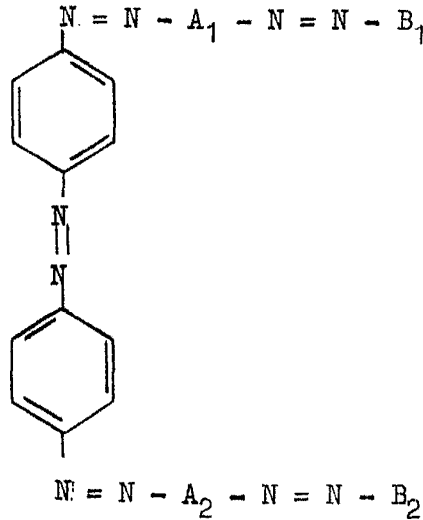
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la preparación de los colorantes pentaquis-azoicos de fórmula general:

10



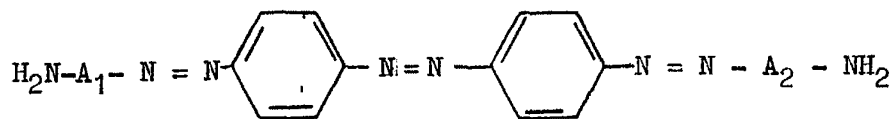
(I)

15

donde A₁ y A₂ representan los restos, iguales o diferentes, de ácidos aminonaftalen-mono- o di-sulfónicos, eventualmente sustituidos con un grupo hidroxilo; B₁ y B₂ representan los restos, iguales o diferentes, de copulantes de las series bencénica, naftalénica, heterocíclica, alifática o arilalifática, caracterizado por copular el derivado tetrazoico de un mol de 4,4'-diaminoazobenceno con dos moles, iguales o diferentes, de ácido aminonaftalenmono- o di-sulfónico, eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo, después tetrazotar el compuesto trisazoico de fórmula:

20

25



(II)

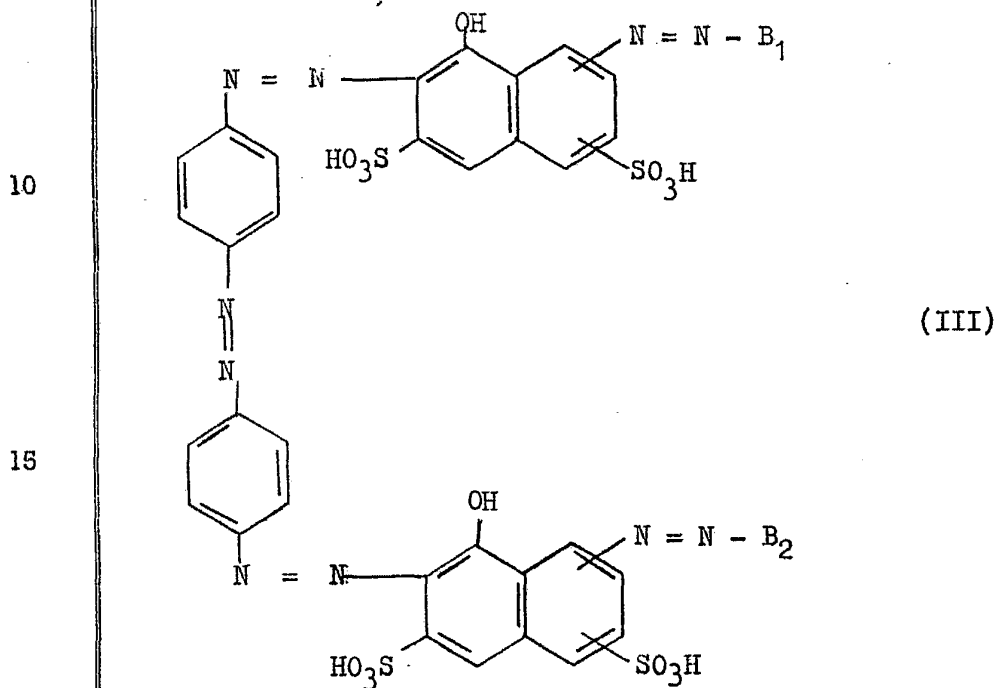
30

M.C.



1 así obtenido y finalmente copular el derivado tetrazoico
con un mol de un copulante B₁-H y un mol de un copulante
B₂-H, pudiendo ser iguales o diferentes los copulantes
B₁-H y B₂-H.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado porque se preparan los colorantes de fórmula general:



20 donde los restos B₁ y B₂ son idénticos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado porque se preparan los colorantes de fórmula general:

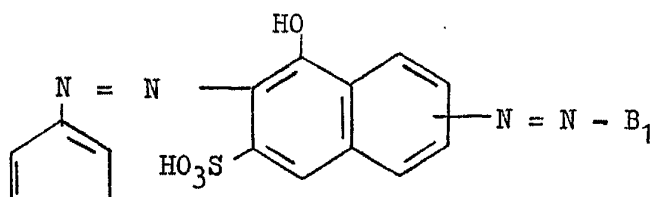
25

30

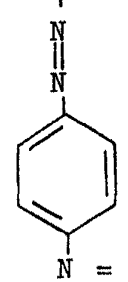
MG



1

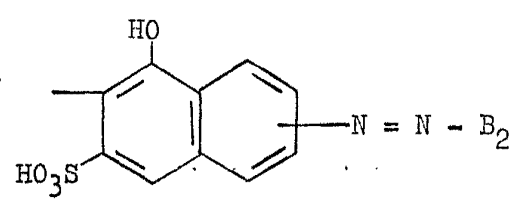


5



(IV)

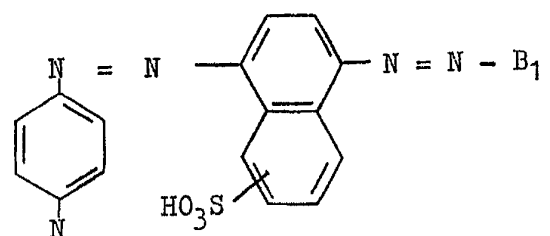
10



donde B₁ y B₂ son iguales.

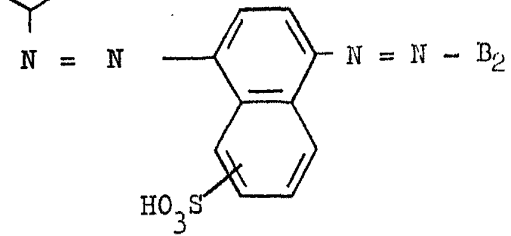
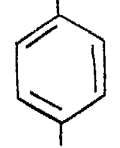
4. Procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque se preparan los colorantes de fórmula general:

15



20

(V)



25

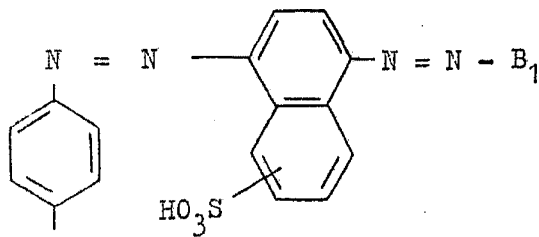
donde los restos B₁ y B₂ son iguales.

30

5. Procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque se preparan los colorantes de fórmula general:

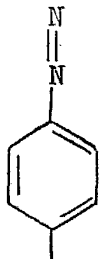


1

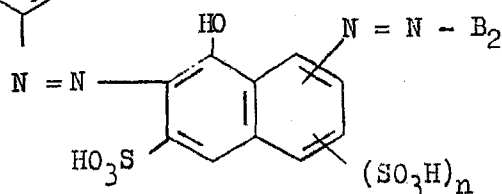


5

(VI)



10



donde n representa el número 0 ó 1 y los restos B₁ y B₂ son iguales.

15

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE LOS COLORANTES PENTAQUIS-AZOICOS.

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de dieciocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 13 septiembre 1.973

BERNARDO UNGRIA
P.P.

25

30