

7021



CO9B, D06P

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHMANN

RESIDENCIA: 25, Boulevard de l'Amiral Bruix, PARIS

16ème, Francia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE

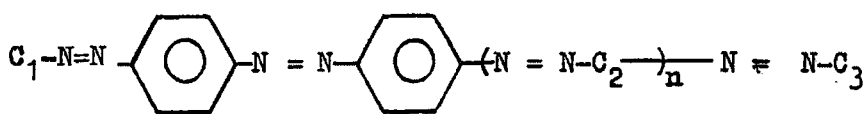
COLORANTES TRI y TETRAQUIS-AZOICOS.

Prioridad: Patente francesa n.º 74 14388 del 25-4-74



1           Esta invención, realizada en los servicios de la firma  
solicitante, se refiere a nuevos colorantes tri- o tetraquis-  
azoicos, solubles en agua y especialmente adecuados para el  
teñido de cueros de diferentes curtidos.

5           Los colorantes de esta invención responden a la fórmula  
general (I):



(I)

10           donde  $C_2$  representa el resto eventualmente sustituido de una  
molécula aromática  $C_2H_2$ ,  $C_1$  y  $C_3$  representan los restos de  
moléculas  $C_1H$  y  $C_3H$ , alifáticas, aromáticas o heterocíclicas,  
conteniendo por lo menos uno de los restos  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  uno  
15           y como máximo dos grupos ácido sulfónico y  $n$  tiene un valor  
de 0 ó 1. El valor  $n = 0$  corresponde a los colorantes tri-  
azoicos y el valor  $n = 1$  a los colorantes tetraquis-azoicos.

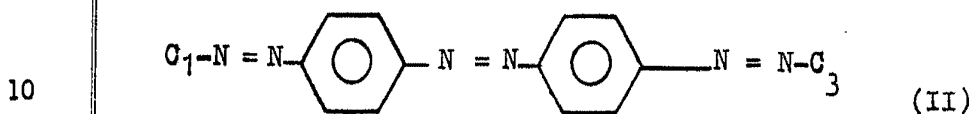
20           Según la invención, los restos aromáticos son de carácter  
bencénico o naftalénico, los restos alifáticos son preferiblemente  
derivados del ácido acetilacético y los restos heterocíclicos tienen de preferencia una estructura pirazolónica.  
 $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  están exentos de grupos azoicos.

25           Estos colorantes son muy adecuados para el teñido de  
cueros de diferentes curtidos en tonalidades principalmente  
marrones. Es sorprendente que un colorante tenga una afinidad  
tan buena por los cueros de curtidos tan diferentes como los  
cueros puro cromo, los cueros semicromo o los cueros de curti-  
do vegetal. Se observa una penetración excelente del colorante,  
aunque no se constata ninguna modificación en la intensidad  
30           de la tonalidad durante el apomazamiento o la amoladura



1 del cuero. Además, estos colorantes presentan una excelente  
solidez a los ácidos y excelente estabilidad a los mismos.  
Son muy solubles en agua, dan tinturas muy unidas, muy pene-  
tradas y sólidas al lavado, a la limpieza en seco, al frota-  
5 miento en seco y en mojado, a la luz y al sudor.

Entre los colorantes de fórmula general (I), se prefie-  
ren los de fórmula (II):



15 donde n tiene el valor 0 y  $C_1$  y  $C_3$  son restos diferentes de  
copulantes  $C_1H$  y  $C_3H$ . En su definición general, estos copular-  
tes pertenecen a las series alifática, aromática o heterocí-  
clica y uno por lo menos de ellos contiene por lo menos uno  
y como máximo dos grupos ácido sulfónico. Los colorantes de  
fórmula II son especialmente adecuados para el teñido de los  
cueros de diferentes curtidos en tonalidades marrones muy só-  
lidas a las pruebas habituales.

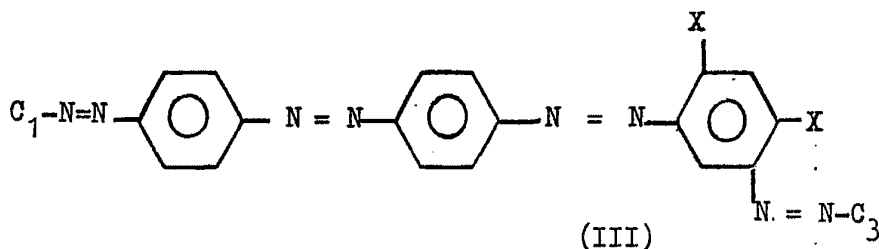
20 Los colorantes tri-azoicos de fórmula II pueden consti-  
tuir además un producto intermedio muy útil para la prepara-  
ción de colorantes tetraquis-azoicos, como se expondrá más  
adelante.

25 Los colorantes de fórmula (II) pueden prepararse copu-  
lando el compuesto bis-diazoico de una molécula de 4,4'-dia-  
mino-azobenceno primero con una molécula de un copulante de  
fórmula  $C_1H$  y después con una molécula de un copulante  $C_3H$   
diferente del copulante  $C_1H$ , conteniendo por lo menos uno de  
los copulantes  $C_1H$  y  $C_3H$  como mínimo uno y como máximo dos  
30 grupos ácido sulfónico. En su definición preferente, los co-



1 pulantes  $C_1H$  y  $C_3H$  comprenden: derivados alifáticos como el  
acetilacetato de etilo, los derivados de la 1-fenil-3-metil-  
5-pirazolona en los que el núcleo bencénico está sustituido  
5 con un grupo ácido sulfónico en posición 2',5' y puede conte-  
ner además uno o dos átomos de cloro; el ácido 1-(4'-sulfo-  
fenil)-5-pirazolon-3-carboxílico; la acetoacetanilida, los  
derivados bencénicos como fenol, 1,3-dihidroxibenceno, 1,3-  
diaminobenceno o 2,4-diaminotolueno; o los derivados naftalé-  
nicos como los ácidos 1-amino-naftalen-6 ó 7-sulfónico.

10 Los colorantes de fórmula (III):



15 donde n es igual a 1,  $C_1$  es el resto de un copulante  $C_1H$  se-  
gún su definición general o su definición preferente dadas  
anteriormente y contiene por lo menos uno y como máximo dos  
grupos ácido sulfónico,  $C_3$  es el resto de una amina aromá-  
20 tica diazotable  $C_3-NH_2$  que contiene por lo menos uno y como  
máximo dos grupos ácido sulfónico y X representa un grupo  
 $NH_2$  u OH, tiñen a los cueros de diferentes curtidos en tona-  
lidades marrones muy sólidas a las pruebas habituales.

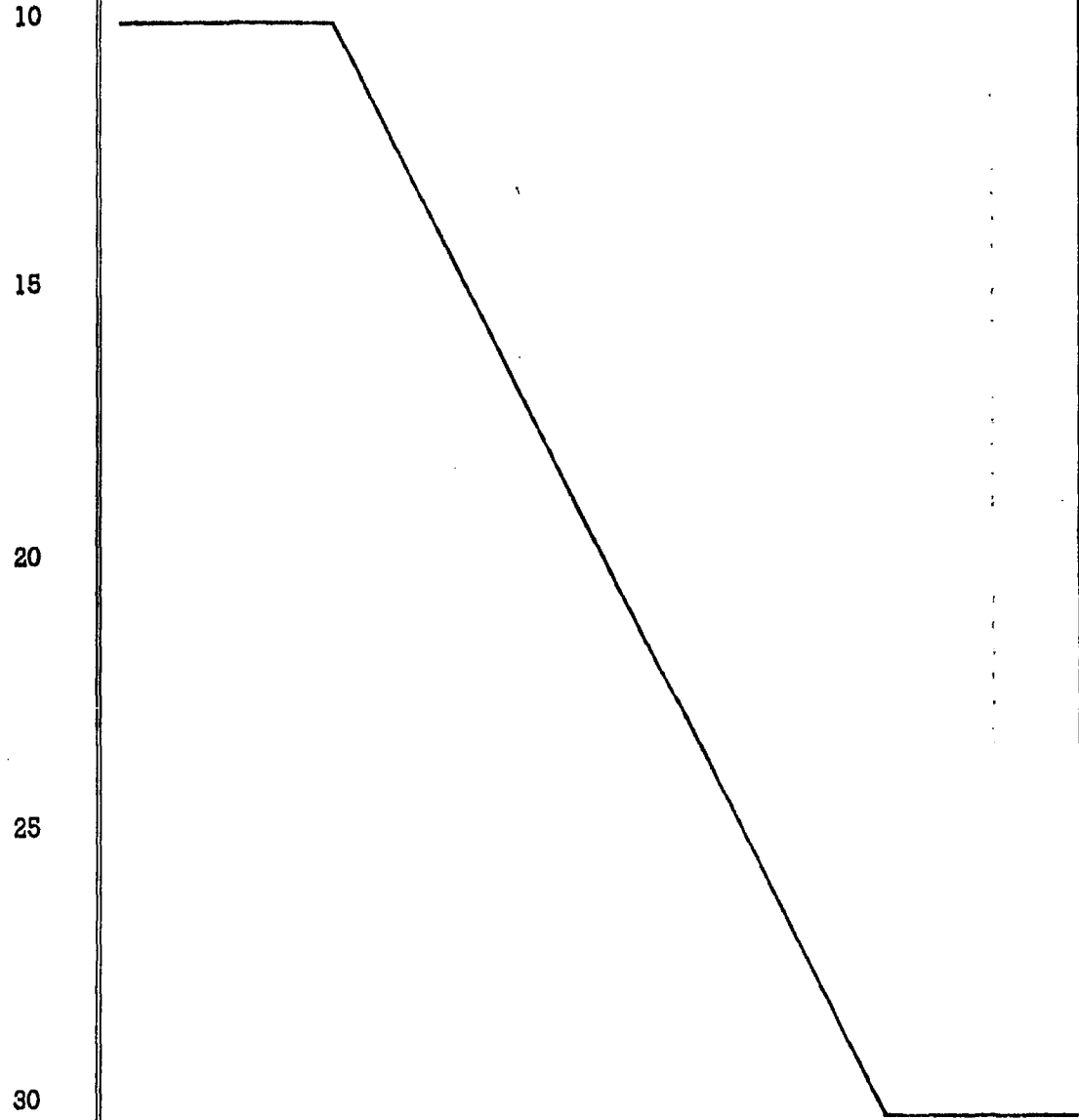
25 Pueden obtenerse los colorantes de fórmula (III) copu-  
lando el compuesto diazoico de una molécula de una amina pri-  
maria aromática  $C_3-NH_2$  con una molécula de un colorante de  
fórmula (II) en la que uno de los copulantes  $C_1H$  según su  
definición general o su definición preferente dadas más arri-  
30 ba solo contiene, preferiblemente, una sola posición de copu-  
lación y el otro es el 1,3-dihidroxibenceno o el 1,3-diamino-



1 benceno.

5 Las aminas  $C_3-NH_2$  son preferiblemente los ácidos l-aminobenceno-mono o di-sulfónico, donde el grupo o los grupos ácido sulfónico ocupan una cualquiera de las posiciones libres del núcleo bencénico, pudiendo estar éste sustituido, por otra parte, con un grupo metilo o un átomo de cloro.

10 Los ejemplos no limitativos dados a continuación, en los que las partes están expresadas en peso, tienen por objeto ilustrar la invención.





1

EJEMPLO 1

5

10

15

20

25

30

Se disuelven 21,2 partes de 4,4'-diaminoazobenceno en 300 partes de agua a 50°C y 53 partes de una solución de ácido clorhídrico de 20°Bé. Se enfría a 5°C y se añade una solución de 14 partes de nitrito sódico en 28 partes de agua. Se bis-diazota durante 1 hora a 10°C y después se destruye el ligero exceso de ácido nitroso con un poco de ácido sulfámico. Entonces se agrega al compuesto bis-diazoico, en el transcurso de 1 hora, una solución de 28,4 partes de ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico en 100 partes de agua y 13 partes de una solución de sosa de 36°Bé. Se deja reaccionar durante 1 hora y después se añade, a lo largo de 1 hora, una solución de carbonato sódico al 20 % hasta llegar a un pH de 6,5. Se deja reaccionar hasta que ha terminado la mono-copulación y después se añade una solución de 25,4 partes de 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona en 100 partes de agua y 13 partes de una solución de sosa de 36°Bé. Finalmente se agregan 20 partes de carbonato sódico.

Cuando ha terminado la reacción de copulación, se aísla el colorante tri-azoico por los procedimientos habituales. Tíñe a los cueros de diferentes curtidos en una tonalidad marrón roja y sólida a las pruebas habituales.

Se obtiene el mismo colorante si se copula el compuesto bis-diazoico de una molécula de 4,4'-diaminoazobenceno primero con una molécula de 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y después con una molécula de ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico.

La Tabla I contiene otros ejemplos de colorantes preparados según las indicaciones del Ejemplo 1, que responden a la fórmula (II) dada más arriba:



TABLA I

Ej. nº	C <sub>1</sub> H	C <sub>2</sub> H	Tonalidad sobre cuero
2	ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico	1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	marrón rojo
3	" "	1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	"
4	" "	1-(2',5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	"
5	" "	1,3-dihidroxibenceno	marrón rojo
6	" "	1,3-diaminobenceno	marrón violáceo
7	1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	ácido 1-amino-naftalen-6-sulfónico	marrón
8	" "	ácido 1-aminonaftalen-7-sulfónico	"
9	" "	1,3-dihidroxibenceno	marrón rojizo
10	1-(2',5'-disulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	" "	"
11	ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico	N-acetilacetilani- lina	escarlata parduzco
12	" "	acetilacetato de etilo	"
13	ácido 1-aminonaftalen-6-sulfónico	fenol	marrón violáceo
14	ácido 1-aminonaftalen-7-sulfónico	" "	"

EJEMPLO 15

Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 9, se prepara el colorante obtenido por copulación del compuesto bis-diazoico de 21,2 partes de 4,4'-diaminoazobenceno primero con 25,4 partes de 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona y des-



27 ABR. 1975

1       pués con 11 partes de 1,3-dihidroxibenceno. Cuando se ha for-  
 5       mado el colorante tri-azoico, se agrega el compuesto diazoi-  
 co de 25,3 partes de ácido anilino-2,5-disulfónico. Cuando  
 ha terminado la reacción de copulación, se aísla el coloran-  
 5       te tetraquis-azoico obtenido, por los procedimientos habitua-  
 les. Tiñe a los cueros de diferentes curtidos con una tonali-  
 dad marrón roja muy sólida a las pruebas habituales.

10       La Tabla II contiene otros ejemplos de colorantes pre-  
 parados según las indicaciones del Ejemplo 15, que responden  
 a la fórmula III desarrollada más arriba:

TABLA II

Ej. nº	X	C <sub>1</sub> H	C <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	Tonalidad sobre cuero	
15	16	OH	1-(3'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	ácido anilino-2,5-disulfónico	marrón rojo
	17	"	1-(2',5'-disulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	" "	"
	18	"	1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	ácido anilino-4-sulfónico	"
20	19	"	" "	ácido anilino-3-sulfónico	"
	20	"	" "	ácido 4-aminotoluen-3-sulfónico	"
	21	"	" "	ácido 2-cloroanilino-5-sulfónico	"
25	22	"	ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolona-3-carboxílico	ácido anilino-2,5-disulfónico	"
	23	NH <sub>2</sub>	1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona	" "	marrón intenso rojo
30	24	"	ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pirazolona-3-carboxílico	" "	marrón intenso violáceo



1

EJEMPLO 25

Se enjuaga, se neutralizan y después se enjuagan de nuevo 100 partes de un boxcalf puro cromo y después se introduce en un batán que contiene una parte del colorante del Ejemplo 15 en solución en 500 partes de agua a 60°C. Se batanea durante 45 minutos a 60°C y después se introduce una alimentación para cuero (aceite sulfonado) suspendido en 500 partes de agua mediante un dispersante polioxietilado. Se batanea durante 30 minutos más y después se somete a los tratamientos habituales de acabado del cuero. El boxcalf queda teñido uniformemente en una tonalidad marrón roja especialmente sólida a las pruebas habituales.

5

10

EJEMPLO 26

Se remojan en presencia de un poco de amoníaco 100 partes de una piel de vaca terciopelo puro cromo y después se introduce en un batán que contiene 10 partes del colorante del Ejemplo 22 en solución en 2000 partes de agua a 60°C. Se batanea durante 1 hora a 60°C y después se añaden 5 partes de una solución al 85 % de ácido fórmico. Se batanea durante 30 minutos más, se enjuaga, se seca y se somete a los tratamientos habituales de acabado. Se obtiene un cuero teñido uniformemente en todo su espesor, en una tonalidad marrón roja especialmente sólida a las pruebas habituales.

15

20

25

En resumen, la patente de invención que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

30



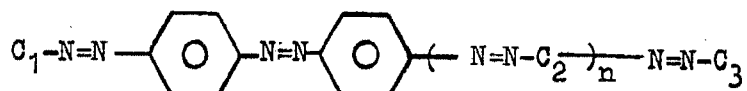


1

REIVINDICACIONES

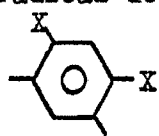
1. Un procedimiento de preparación de colorantes tri- y tetraquis-azoicos de fórmula general:

5



(I)

donde  $C_2$  representa el radical de fórmula:



10

donde X es  $NH_2$  u  $OH$ ,  $C_1$  y  $C_3$  son los restos diferentes de moléculas  $C_1H$  y  $C_3H$  exentas del grupo azoico y que comprenden los derivados acetilacéticos, los de la 1-fenil-5-pirazolona, los derivados mono- o di-aminobencénicos y mono- o di-hidroxibencénicos y los ácidos 1-aminonaftalén-6- o 7-sulfónicos, conteniendo por lo menos uno de los restos  $C_1$  y  $C_3$  como mínimo 1 y como máximo 2 grupos ácido sulfónico, conteniendo  $C_1$  y  $C_3$  otros 0 a 3 sustituyentes seleccionados entre los radicales metilo, cloro o carboxi, teniendo n un valor de 0 o 1; cuyo procedimiento se caracteriza por copular el compuesto bis-diazoico de una molécula de 4,4'-diamino-azobenceno con una molécula de un copulante de fórmula  $C_1H$  y después con una molécula de un copulante  $C_3H$ , cuyo significado es el definido anteriormente, pudiendo presentar  $C_3H$  la fórmula (F) constituida por metadiaminobenceno o meta-dihidroxibenceno; después aislar el copulante triazoico (II) obtenido; copular el derivado diazoico de una amina  $C_3-NH_2$  constituida por un derivado mono- o disulfonado de la anilina, de la toluidina o de la monocloroanilina, con un copulante constituido por este colorante (II) en el que  $C_1H$  sólo presenta una posición de copulación y  $C_3H$  responde a

15

20

25

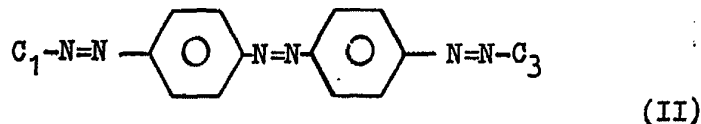
30



ABR. 1975

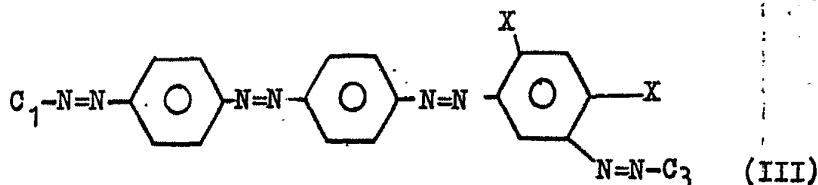
1 la fórmula (F) y aislar el colorante tetraquis-azoico (III) obtenido.

2. Un procedimiento de preparación de colorantes tri-  
5 azoicos según la Reivindicación 1, que responden a la fórmula:



10 caracterizado por copular el compuesto bis-diazoico de una molécula de 4,4'-diamino-azobenceno con una molécula de un copulante  $C_1H$  y después con una molécula de un copulante  $C_3H$ , cuyo significado es el definido anteriormente, y aislar el colorante así obtenido.

15 3. Un procedimiento de preparación de colorantes tetraquis-azoicos según la Reivindicación 1, que responden a la fórmula:



20 caracterizado por copular el derivado diazoico de una amina  $C_3-NH_2$  constituida por un derivado monosulfonado o disulfonado de anilina, de toluidina o de monocloroanilina, con un copulante constituido por un colorante de fórmula (II) en el que uno de los copulantes  $C_1H$  es un derivado de la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona o de la 1-fenil-3-carboxi-5-pirazolona y el otro responde a la fórmula (F) y aislar el colorante tetraquis-azoico (III) obtenido.

25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde los copulantes  $C_1H$  y  $C_3H$  comprenden derivados alifáticos como acetilacetato de etilo, derivados de la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona en los que el núcleo bencénico está sustituido con un



30



1 grupo ácido sulfónico en la posición 2',5' y puede llevar  
además 1 o 2 átomos de cloro; ácido 1-(4'-sulfofenil)-5-pi-  
razolon-3-carboxílico; la acetoacetanilida; los derivados  
5 bencénicos como el fenol, el 1,3-dihidroxibenceno, el 1,3-  
diaminobenceno o el 2,4-diaminotolueno; o los derivados nafta-  
lénicos como los ácidos 1-aminonaftalen-6 o 7-sulfónicos.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde  
los copulantes C<sub>1</sub>H y C<sub>3</sub>H son, respectivamente, ácido 1-(4'-  
sulfofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico y 1-(4'-sulfofenil)-3-  
10 metil-5-pirazolona, empleados en cualquier orden deseado so-  
bre el compuesto bis-diazoico de una molécula de 4,4'-diamino-  
azobenceno.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 3, carac-  
terizado por copular el compuesto bis-diazoico de 4,4'-diamino  
15 azobenceno primero con 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona  
y después con 1,3-dihidroxibenceno y, una vez formado el co-  
lorante, agregar el compuesto diazoico del ácido anilino-2,5-  
disulfónico.

7. Se reivindica por último, como objeto sobre el  
20 que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COLORANTES TRI y TETRA-  
QUIS-AZOICOS.

25

30



1

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 25 de abril 1975

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "B. Ungria", is written over the typed name "BERNARDO UNGRIA". The signature is fluid and cursive.

10

15

20

25

30

A handwritten mark or signature in dark ink, possibly a stylized "B" or a similar symbol, is located at the bottom left of the page, near the number "30".