

Int. Cl.: C09B/C14C

Nº 437.654

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: SANDOZ AG.

Domicilio: CHL\_4002 BASLE, SUIZA

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPONENTES DE COPULACION DESTINADOS A COLORANTES AZOICOS"

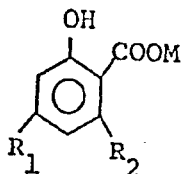
Prioridad: de la solicitud de patente suiza Nº 6580/74 del 14 Mayo 1974.

La invención se refiere a componentes de copulación destinados a la producción de colorantes azoicos, y a los colorantes azoicos producidos con ayuda de dichos componentes de copulación.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de componentes de copulación destinados a colorantes azoicos, caracterizándose el procedimiento porque se reacciona con formaldehído, en condiciones ácidas, un compuesto o una mezcla

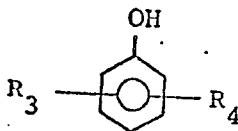
**POOR  
QUALITY**

cla de compuestos de fórmula I,



I

y/o un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula II,



II

5 en la que  $R_1$  a  $R_4$  significan, independientemente la una de la otra, un átomo de hidrógeno, un halógeno, un grupo hidroxí o un grupo alquilo o alcoxi en caso dado sustituidos, y

M significa un átomo de hidrógeno o un catión;

10 la relación molar entre el formaldehído y el(los) otro(s) compuesto(s) es de 0,6:1 como mínimo, y un 50% como mínimo de las moléculas del(los) otro(s) compuesto(s) contiene un grupo -COOM.

Los grupos alquilo y alcoxi presentes en los compuestos de fórmula I y II contienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, en particular 1 o 2 átomos de carbono, excepto en el caso indicado



más adelante. Como sustituyentes para dichos grupos entran en consi-  
deración, por ejemplo, los átomos de halógeno o los grupos -COOM,  
ciano, hidroxí, alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, o  
hidroxialcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Si un grupo  
5 alcoxi está sustituido por un grupo hidroxí, alcoxi o hidroxialcoxi,  
contiene preferiblemente 2 átomos de carbono como mínimo. Los átomos  
de halógeno presentes en los compuestos de las fórmulas I y II son  
átomos de flúor, de cloro, de bromo o de yodo, preferiblemente áto-  
mos de cloro.

10 Los sustituyentes  $R_1$  a  $R_4$  representan preferiblemente un  
átomo de hidrógeno o de cloro, o un grupo metilo, metoxi o hidroxí,  
o también, en el caso del sustituyente  $R_3$ , un grupo  $-O-CH_2-COOM$ .  
Se prefiere que por lo menos uno de los sustituyentes  $R_1$  y  $R_2$  si-  
gnifique hidrógeno. El sustituyente  $R_1$  representa en particular  
15 un átomo de hidrógeno y el sustituyente  $R_3$  un átomo de hidrógeno  
o un grupo metilo o hidroxí.

Cuando  $M'$  significa un catión, se trata ventajosamente de  
un catión habitualmente presente en los colorantes aniónicos, de pre-  
ferencia un catión que no disminuya inconvenientemente la hidrosolu-  
20 bilidad de los compuestos. Se trata preferiblemente de un catión de  
un metal alcalino, como el litio, el sodio o el potasio, de un catión  
de un metal alcalino-térreo, tal como el magnesio o el aluminio, o  
de un catión amonio, tri- o tetra-sustituido, tal como por ejemplo  
un catión tri- o tetra-alquil-amonio o tri- o tetra-alcanol-amonio,  
25 tal como el catión trietil-, trietanol-, tri-isopropanol-, tetrametil-



o tetraetil-amonio.

Como compuestos de fórmula I pueden citarse, por ejemplo, el ácido salicílico, el ácido m-cresótico, los ácidos 2,4- y 2,6-dihidroxibenzoico y el ácido 4-cloro-2-hidroxi-benzoico, y sus sales; de preferencia se utiliza el ácido salicílico y sus sales.

Como compuestos de fórmula II, se pueden citar el fenol, la resorcina, el o-cresol, el p-cresol, el o-clorofenol, el p-clorofenol, el 3-metoxifenol y el ácido 3-hidroxifenoxi-acético.

Si, en el procedimiento de la invención, se utiliza una mezcla de compuestos de fórmula I con compuestos de fórmula II, dicha mezcla contiene preferiblemente por lo menos 50% de moléculas que corresponden a la fórmula I, en particular un 80% como mínimo. Sin embargo, se prefiere utilizar únicamente un compuesto de fórmula I o una mezcla de compuestos de fórmula I. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, la reacción se efectúa únicamente entre el formaldehído y el ácido salicílico.

La relación molar entre el formaldehído y los compuestos de fórmula I y/o II es de preferencia inferior a 0,95:1, en particular entre 0,7:1 y 0,9:1.

El formaldehído puede prepararse, si se desea, in situ, por ejemplo utilizando el para-formaldehído; la cantidad del agente capaz de liberar el formaldehído debería calcularse de modo tal que la relación molar entre el formaldehído liberado y los compuestos de las fórmulas I y/o II sea tal como definida más arriba.



La reacción del formaldehído con los compuestos de las fórmulas I y/o II se efectúa ventajosamente en un medio acuoso o en un medio orgánico inerte, eventualmente acuoso. Como medios orgánicos apropiados entran en consideración el ácido fórmico y el ácido acético. De preferencia se trabaja en un medio acuoso. Por lo general se opera a temperaturas elevadas, preferiblemente entre 50° y 130°C, de preferencia a temperaturas alrededor del punto de ebullición del medio de la reacción y, en caso dado, bajo presión. Si se desea, se pueden conseguir las condiciones ácidas necesarias para la reacción mediante la adición de ácidos minerales. Sin embargo, al utilizarse los compuestos de fórmula I o II en forma de ácidos libres, el medio de la reacción será suficientemente ácido. Si, al utilizarse mezclas de los compuestos de las fórmulas I y/o II y el uno de los compuestos componentes de la mezcla es netamente más reactivo que el(los) otro(s), se prefiere añadir progresivamente dicho compuesto más reactivo durante el transcurso de la reacción de condensación, convenientemente disuelto en un disolvente inerte. El producto de la reacción puede a continuación aislarse de manera convencional.

El producto de la reacción es una mezcla que contiene un amplio espectro de productos de condensación oligómeros y que puede utilizarse tal cual, sin separación de los diferentes oligómeros, como componente de copulación para la preparación de colorantes. Si se desea, se pueden separar los oligómeros según descrito, por ejemplo, por G. Ciampa, J. Chromatog. 46(1970) 132-133, y utilizarlos



individualmente como componentes de copulación. Sin embargo, se prefiere prescindir de la separación de la mezcla y utilizarla tal cual, después de haberla aislado de la mezcla de reacción.

5 Los productos de la reacción preferidos son los que son solubles en agua en un 10% como mínimo.

Los productos obtenidos mediante reacción del formaldehído con el ácido salicílico o sus sales tienen preferiblemente un valor Z comprendido entre 0,43 y 0,85, en particular entre 0,5 y 0,7, siendo la Z definida por la fórmula

$$Z = \frac{I(\text{CH}_2)}{I(\text{aromático})}$$

10 en la que  $I(\text{CH}_2)$  representa la intensidad del signal debido a los protones del metileno apareciendo entre 3,0 y 4,3 ppm, y

15  $I(\text{aromático})$  representa la intensidad del signal debido a los protones aromáticos que aparece entre 6,3 y 8,2 ppm (espectro de RMN a 60 MHz en una mezcla de dimetilsulfóxido/ $\text{D}_2\text{O}$ ).

El curso de la reacción puede seguirse mediante cromatografía; la reacción llega a su término cuando la mezcla de la reacción cesa de desprender el olor característico a formaldehído.

20 La invención proporciona asimismo un procedimiento para la preparación de compuestos azoicos, caracterizándose dicho procedimien-



to porque se utiliza, como componente de copulación, el producto de la reacción del formaldehído con un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula I y/o un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula II; la relación molar entre el formaldehído y los demás compuestos es de 0,6:1 como mínimo y un 50% como mínimo de las moléculas contiene un grupo -COOM. La invención se refiere además a los compuestos azoicos obtenidos según el citado procedimiento y a la aplicación de los mismos como colorantes.

Para obtener los compuestos azoicos según la invención, se reacciona el producto de la diazoación y/o tetrazoación de una amina o de una mezcla de aminas de fórmula III,



en la que o bien  $n = 1$  y en este caso D significa el radical de un componente de diazoación, o bien  $n = 2$  y en este caso D representa el radical de un componente de copulación según definido anteriormente.

El símbolo D en la fórmula III representa, por ejemplo, un radical de la serie heterocíclica o, de preferencia, un radical de la serie del benceno o del naftaleno. Dichos radicales pueden llevar los sustituyentes habitualmente presentes en los colorantes, en particular en los colorantes aniónicos, tales como por ejemplo los átomos de halógeno, por ejemplo, cloro, bromo y flúor, grupos sulfo, nítro o carboxi, grupos acilamino, tales como los grupos acetilamino, alquilsulfonilamino o arilsulfonilamino, grupos fenilamino eventual-



mente sustituidos, hidroxí; alquilo o alcoxi eventualmente sustituidos, sulfamilo o ciano, grupos trifluoroalquilo, tales como los grupos trifluorometilo, o los grupos arilazo, tales como los grupos fenilazo o naftilazo eventualmente sustituidos.

5                    Los grupos fenilo sustituidos, eventualmente presentes en el radical D, pueden estar sustituidos por uno a tres grupos alquilo y/o átomos de halógeno, por uno o dos grupos alquiloxi y/o nitro, y/o por un grupo hidroxí, carboxí, sulfo o fenilamino eventualmente sustituido, cada grupo fenilo no llevando preferiblemente más de tres

10                    sustituyentes. Los grupos alquilo y alcoxi contienen preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, en particular 1 o 2 átomos de carbono. Los grupos fenilazo sustituidos pueden llevar un grupo fenilamino eventualmente sustituido. Cuando  $DNH_2$  significa un aminobenceno o un aminonaftaleno, éste puede llevar los sustituyentes antes mencionados y/o un grupo fenilazo, naftilazo, fenilazo-fenilazo, naftilazo-

15                    fenilazo, fenilazo-naftilazo o naftilazo-naftilazo, eventualmente sustituidos. Los grupos naftilo eventualmente presentes en el radical D también pueden estar sustituidos, por ejemplo por el grupo hidroxí y/o por uno o dos grupos sulfo.

20                    Como aminas de fórmula III apropiadas, pueden citarse las que corresponden a la fórmula III',

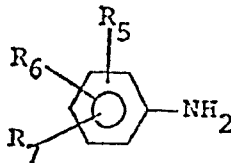


III'

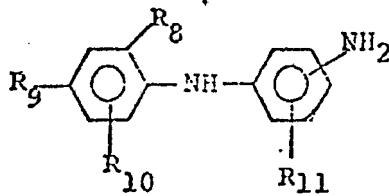
en la que  $D'-NH_2$  es un aminobenceno o una naftilamina que pueden estar sustituidos según se indica más arriba.



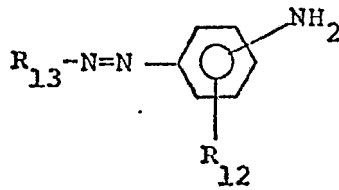
Las aminas de fórmula III' preferidas son las que corresponden a las fórmulas siguientes



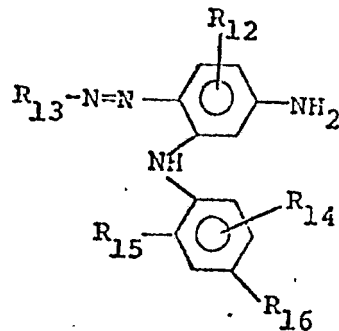
IV



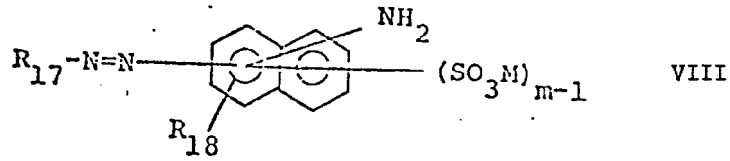
V



VI



VII



en las que  $R_5$  significa hidrógeno, cloro, metilo o nitro,  
 $R_6$  significa hidrógeno, cloro, metilo, nitro o carboxi,

$R_7$  y  $R_{10}$  significan hidrógeno, cloro, metilo, hidroxilo, carboxi o sulfo,

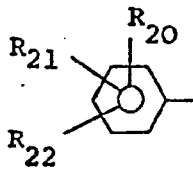
$R_8$  significa hidrógeno, cloro, metilo o nitro,

$R_9$  significa hidrógeno, cloro, metilo, nitro, sulfo o carboxi,

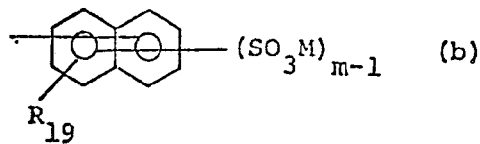
$R_{11}$  significa hidrógeno, cloro, metilo, metoxi, sulfo o carboxi,

$R_{12}$  significa hidrógeno, cloro, metilo, metoxi, sulfo o carboxi,

$R_{13}$  significa un radical de una de las fórmulas (a) a (e),



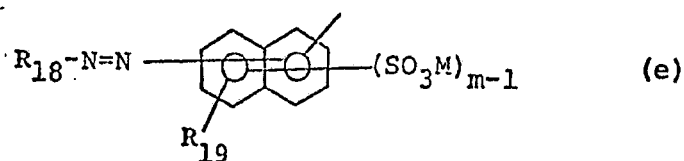
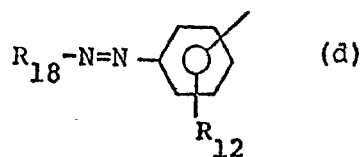
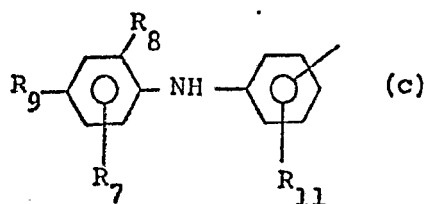
(a)



(b)

5

10



5

10

15

- $R_{14}$  significa hidrógeno, cloro, metilo, hidroxilo, carboxi o sulfo,
- $R_{15}$  significa hidrógeno, cloro, metilo o nitro,
- $R_{16}$  significa hidrógeno, cloro, metilo, nitro, carboxi o sulfo,
- $R_{17}$  significa un radical de fórmula (a), (b), (c), (d) o (e),
- $R_{18}$  significa un radical (a) o (b),
- $R_{19}$  significa hidrógeno o hidroxilo,
- $R_{20}$  significa hidrógeno, cloro, metilo, metoxi o nitro,
- $R_{21}$  significa hidrógeno, cloro, metilo, metoxi, nitro o carboxi,
- $R_{22}$  significa hidrógeno, cloro, metilo, hidroxilo, carboxi o sulfo, y
- $m$  significa 1, 2 o 3, siendo que por lo menos una de  $R_5$  y  $R_6$  significa preferiblemente nitro, y



que no más de un solo grupo carboxi esté contenido en los radicales fenilo correspondientes.

Entre el número de grupos sulfo ( $n_{SO_3M}$ ), grupos carboxilo ( $n_{COOM}$ ) y el número de núcleos aromáticos ( $n_A$ ) presentes en las aminas de fórmula III existe preferiblemente la relación siguiente

5

$$n_{SO_3M} + n_{COOM} = n_A + y$$

en donde  $y$  es -1, cero, +1 o +2,

$n_{SO_3M}$  es  $< n_A$  y el núcleo naftaleno cuenta por dos núcleos aromáticos.

Como aminas de fórmula IV entran en consideración:

10

4-nitroanilina, ácido 4-nitroanilina-2-sulfónico, ácido 4-nitroanilina-2-carboxílico, 2-cloro-4-nitroanilina, 2-metil-4-nitroanilina, 2-amino-4,6-dinitro-1-hidroxibenceno.

Como aminas de fórmula V entran en consideración: ácido

15

4-amino-difenilamina-2-sulfónico, ácido 4-amino-4'-nitro-difenilamina-2'-sulfónico, ácido 4-amino-2',4'-dinitro-difenilamina-6'-carboxílico, ácido 3-amino-4-metil-4'-nitrodifenilamina-2'-sulfónico, ácido 3-amino-4-metil-2'-nitrodifenilamina-4'-sulfónico, ácido 3-amino-4-cloro-2'-nitrodifenilamina-4'-sulfónico, ácido 4-amino-2'-nitrodifenilamina-4'-sulfónico y ácido 3-amino-4-metil-2',4'-dinitrodifenilamina-6'-carboxílico.

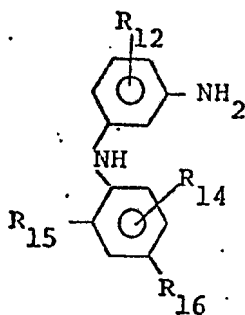
20

Como aminas de fórmula VI entran en consideración: 4-aminoazobenceno, ácido 4-aminoazobenceno-4'-carboxílico, ácido 4-amino-



5 azobenceno-4'-sulfónico, ácido 4-aminoazobenceno-2,4-disulfónico, ácido 4-amino-4'-hidroxiazobenceno-3'-carboxílico, ácido 4-amino-4'-hidroxiazobenceno-2-sulfo-3'-carboxílico, ácido 3-amino-4'-hidroxiazobenceno-3'-carboxílico, ácido 3-amino-4'-hidroxiazobenceno-4-sulfo-3'-carboxílico y ácido 4-amino-3,2'-dimetilazobenceno-4'-sulfónico.

Las aminas de fórmula VII se producen convenientemente mediante diazoación de las aminas de fórmula  $R_{13}-NH_2$  y copulación con los correspondientes componentes de copulación de fórmula



IX

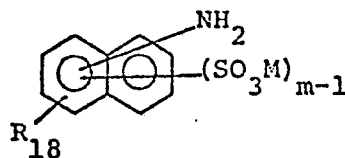
10

Como ejemplos de componentes de copulación de fórmula IX pueden darse: ácido 3-amino-4-metil-2'-nitrodifenilamina-4'-sulfónico, ácido 3-amino-4-metil-4'-nitrodifenilamina-2'-sulfónico, ácido 3-amino-4-cloro-2'-nitrodifenilamina-4'-sulfónico, ácido 3-amino-4-metil-2',4'-dinitrofenilamina-6'-carboxílico.



Como ejemplos de aminas de fórmula  $R_{13}-NH_2$  pueden darse:  
 las aminas de las fórmulas V y VI arriba indicadas, así como: anilina,  
 4-nitroanilina, ácido 1-aminobenceno-4-sulfónico, ácido 1-aminobence-  
 no-3-sulfónico, ácido 1-aminobenceno-2-sulfónico, ácido 1-aminobenceno-  
 4-carboxílico, 2-cloroanilina, 4-cloroanilina, 3-metil-anilina, 4-metil-  
 5 anilina, o-anisidina, ácido 1-aminonaftaleno-4-sulfónico, ácido 1-  
 aminonaftaleno-5-sulfónico, ácido 1-aminonaftaleno-6-sulfónico, ácido  
 1-aminonaftaleno-7-sulfónico, 2-amino-1-hidroxi-4-nitrobenceno,  
 2-amino-4,6-dinitro-1-hidroxibenceno, ácido 1-amino-2-metoxibenceno-  
 10 5-sulfónico, ácido 1-amino-4-metilbenceno-2-sulfónico, ácido 1-amino-  
 3-cloro-4-metilbenceno-6-sulfónico.

Las aminas de fórmula VIII se producen mediante diazoación  
 de las aminas de fórmula  $R_{17}-NH_2$  y copulación con el correspon-  
 diente componente de copulación de fórmula



15 Como componentes de copulación de fórmula X entran en con-  
 sideración: ácido 2-amino-5-hidroxi-naftaleno-7-sulfónico, ácido  
 2-amino-8-hidroxi-naftaleno-6-sulfónico, ácido 1-aminonaftaleno-6-  
 sulfónico, ácido 1-aminonaftaleno-7-sulfónico, ácido 1-amino-8-  
 hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico.



Los ejemplos de aminas de fórmula  $R_{17}-NH_2$  son los mismos que los indicados para las aminas de fórmula  $R_{13}-NH_2$ .

La diazoación de las aminas de fórmula III y la tetrazoación de las diaminas se efectúa de manera en sí conocida.

5 La reacción de los productos de diazoación o de los productos de tetrazoación con los componentes de copulación proporcionados por la invención puede llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo en un medio acuoso u orgánico acuoso, fuertemente alcalino, preferiblemente a un pH 10 como mínimo, preferiblemente a pH 10 12 como mínimo. Se emplean condiciones de temperatura reducida, preferiblemente entre  $-10^{\circ}C$  y  $+30^{\circ}C$ , de preferencia entre  $0^{\circ}C$  y la temperatura ambiente. Como medios orgánicos entran en consideración, por ejemplo, alcoholes, aminas terciarias alifáticas o amidas sustituidas.

15 En la reacción del producto de diazoación o de tetrazoación con el componente de copulación proporcionado por la invención, existe una relación molar preferida entre la cantidad del producto de diazoación o del producto de tetrazoación y la cantidad del (los) compuesto(s) de fórmula I o II empleado(s) en la reacción con 20 formaldehído. En el caso de la reacción con un producto de diazoación, dicha relación molar preferida es de 1:1-4, de preferencia de 1:1-2. En el caso de la reacción con un producto de tetrazoación, dicha relación molar preferida es de 1:2-8, de mayor preferencia de 1:2-4.

25 Los colorantes resultantes pueden aislarse de manera convencional.



13 MAY 1975

Los colorantes obtenidos tienen carácter aniónico y pueden utilizarse para la tintura sobre sustratos teñibles con colorantes aniónicos, por ejemplo sobre materias textiles o no-textiles que contienen o que se componen de celulosa natural o regenerada, de poli-  
5 amida natural o sintética, de poliuretano o de poliolefinas modificadas por bases. Son apropiados asimismo para la coloración de papel. Los colorantes producidos de acuerdo con la invención son particularmente apropiados para la tintura de poliamidas naturales o sintéticas, particularmente de poliamidas naturales. Su campo de aplicación pre-  
10 dominante es, sin embargo, en la tintura de cuero, donde proporcionan tinturas muy uniformes en matices muy intensos.

Sobre cueros curticiones diferentes, los colorantes producidos de acuerdo con la invención poseen un poder de igualación particularmente bueno, así como propiedades tintóreas uniformes, particularmente buenas sobre la cara flor y la cara de afelpado; los co-  
15 lorantes, en los que cada componente diazoico individual contiene un grupo sulfo y/o un grupo carboxi, poseen una notable solidez a la migración.

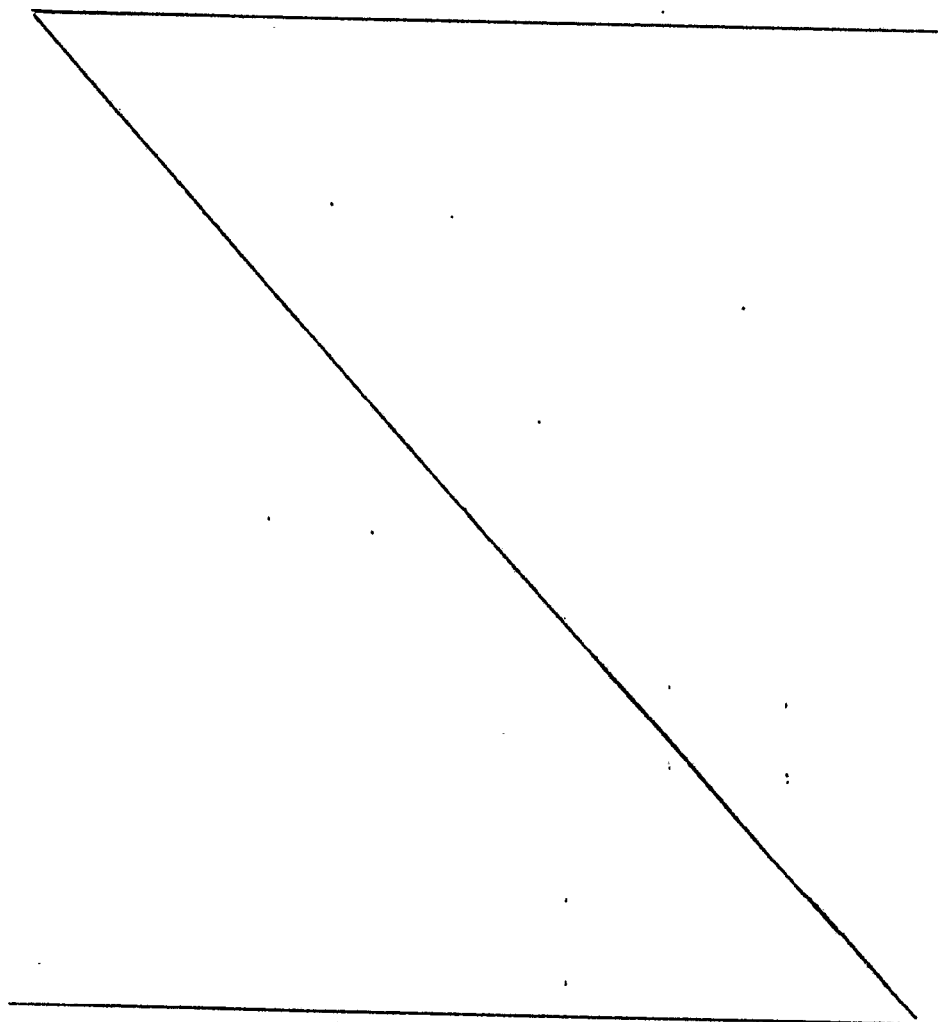
Las tinturas sobre cuero curtición sintética o natural y/o  
20 curtición al cromo vegetal con los colorantes de la invención pueden realizarse mediante procedimientos de tintura convencionales.

Los colorantes de acuerdo con la invención pueden aplicarse solos o en combinación con otros colorantes.



5 Los colorantes de acuerdo con la invención, especialmente aquellos que contienen por lo menos un grupo sulfo en el componente diazoico, son fácilmente solubles en agua y pueden utilizarse para la preparación de soluciones de tintura concentradas, en casa dado con adición de agentes solubilizantes.

En los Ejemplos siguientes, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se dan en grados centígrados.





E J E M P L O 1

276 partes de ácido salicílico, 100 partes de una solución  
al 20% de hidróxido de sodio y 42 partes de para-formaldehído se hier-  
ven al reflujo durante 10 horas. La fusión viscosa resultante, que  
5 ha perdido completamente el olor a formaldehído, se disuelve con  
2.000 partes de una solución al 3% de hidróxido de sodio. Agitando  
a fondo, se añaden rápidamente, a 25°, 300 partes de ácido clorhídri-  
co al 30%. El producto de condensación, en forma de un precipitado  
blanco, se filtra con succión, se lava tres veces con agua, se seca  
10 en vacío a 100° y luego se moltura para dar un polvo.

Rendimiento: 280 partes de un polvo blanco con un peso de equivalen-  
te de ácido de 160.

E J E M P L O 2

Se diazoan de manera habitual 309 partes de ácido 4-amino-  
15 4'-nitro-difenilamina-2'-sulfónico. El producto de diazoación se go-  
tea, a un pH de 13 y a una temperatura de 10°, a 280 partes del pro-  
ducto de condensación producido según descrito en el Ejemplo 1, di-  
suelto en 300 partes de una solución al 30% de hidróxido de sodio.

El colorante resultante se aísla mediante la adición de  
20 cloruro de sodio y de ácido clorhídrico. Después de secar, se obtie-  
ne un polvo pardo que tiñe cuero en un matiz pardo-amarillo, uniforme.



E J E M P L O 3

Se diazoa el colorante monoazoico que fue obtenido median-  
te copulación del producto de diazoación a partir de 309 partes de  
ácido 4-amino-4'-nitro-difenilamina-2'-sulfónico con 223 partes de  
5 ácido 1-aminonaftaleno-6-sulfónico. El producto de diazoación se go-  
tea, a un pH de 13 y a una temperatura de 10°, a la solución tintó-  
rea producida según el Ejemplo 2. Se aísla el colorante mediante la  
adición de cloruro de sodio y de ácido clorhídrico. Después de secar,  
se obtiene un polvo pardo que tiñe cuero en un matiz pardo, uniforme.

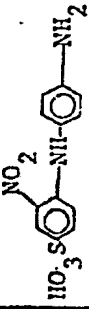


10 En la Tabla siguiente, se indica la composición de ulterio-  
res colorantes, y sus matices sobre cuero. Dichos colorantes pueden  
producirse mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos 2 y 3.

En la citada Tabla,  $n_1$  significa el número de moles del  
primer producto de diazoación,

15  $n_2$  significa el número de moles del  
ácido salicílico utilizado para  
producir el producto de condensa-  
ción,

20  $n_3$  significa el número de moles del  
segundo producto de diazoación.

La preparación del producto de condensación de ácido sali-  
cílico con formaldehído se efectúa según descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo No.	n <sub>1</sub>	Primer producto de diazoación	n <sub>2</sub> n <sub>3</sub>	Segundo producto de diazoación	Tonalidad del teñido sobre-cuero
4	1		2	-----	pardo
5	1		2	-----	do
6	1		2	-----	pardo amarillo
7	1		2	-----	do
8	1		2	-----	do
9	1		2	-----	do
10	1		3		pardo
11	1		3		do
12	1	do	3		do



Ejemplo No.	n <sub>1</sub>	Primer producto de diazoación	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	Segundo producto de diazoación	Tonalidad del teñido sobre cuero
13'	1		2	-	-----	pardo
14	1		2	-	-----	do
15	1		2	-	-----	do
16	1		2	-	-----	do
17	1		2	-	-----	do
18	1	do	3	1		do



1975

Ejemplo No.	n <sub>1</sub>	Primer producto de diazoación	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	Segundo producto de diazoación	Tonalidad del teñido sobre cuero
19	1		2	-	-----	pardo
20	1	do	3	1		do
21	1		2	-	-----	do
22	1		2	-	-----	pardo rojizo
23	1		2	-	-----	rojo vinoso
24	1		2	-	-----	do
25	1		2	-	-----	pardo oscuro



Ejemplo No.	n <sub>1</sub>	Primer producto de diazoación	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	Segundo producto de diazoación	Tonalidad del tinte sobre cuero
26	1		2	-	-----	rojo vinoso
27	1		2	-	-----	do
28	1		2	-	-----	pardo-anaranjado
29	1		2	-	-----	do
30	1	do	3	1		pardo
31	1		2	-	-----	do
32	1	do	3	1		do

18





Ejemplo No.	n <sub>1</sub>	Primer producto de diazoación	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	Segundo producto de diazoación	Tonalidad del teñido sobre cuero
33	1		2	-	-----	pardo oscuro
34	1		2	-	-----	pardo
35	1	do	3	1		do
36	1		2	-	-----	do
37	1		2	-	-----	do
38	1		4	-	-----	pardo-amarillo



Ejemplo No.	n <sub>1</sub>	Primer producto de diazoación	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	Segundo producto de diazoación	Tonalidad del teñido sobre cuero
39	1		4	-	-----	pardo
40	1		2	-	-----	pardo-amari- llo
41	1		2	-	-----	do.
42	1		2	-	-----	pardo-anaran- jado



Ejemplo No.	n <sub>1</sub>	Primer producto de diazoación	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	Segundo producto de diazoación	Tonalidad del teñido sobre cuero
43	1		2	-	-----	pardo-amarillo
44	1		2	-	-----	pardo-anaranjado
45	1		2	-	-----	do
46	1	do	2	1		do



Ejemplo No.	n <sub>1</sub>	Primer producto de diazoación	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	Segundo producto de diazoación	Tonalidad del teñido sobre cuero
47	1		2	-	-----	pardo-anaranjado
48	1		1,5	-	-----	do.
49	1		2	-	-----	pardo-amarillo
50	1		1,5	-	-----	pardo



Ejemplo No.	n <sub>1</sub>	Primer producto de diazoación.	n <sub>2</sub>	segundo producto de diazoación	Tonalidad del teñido sobre cuero
51	1		2	-----	pardo
52	1		2	-----	rojo vino so



E J E M P L O 53

Se hierven al reflujo, por espacio de 2 horas, 138 partes de ácido salicílico, 75 partes de una solución al 10% de hidróxido de sodio y 24 partes de para-formaldehído. A continuación se gotean,  
5 por espacio de 1 hora y a la temperatura de ebullición, 22 partes de resorcina disuelta en 20 partes de agua. Seguidamente se añaden 4 partes de para-formaldehído y se hierve la mezcla al reflujo durante 5 horas. Al producto de condensación se añaden 80 partes de una solución al 30% de hidróxido de sodio y, para la ulterior reacción,  
10 se completa con 400 partes de agua.

Si, en los Ejemplos 2 y 3 o en los Ejemplos de 4 a 52, se sustituye la mezcla de productos intermedios destinados a colorantes, la cual figura en el Ejemplo 1, por una cantidad correspondiente de la mezcla de productos intermedios destinados a colorantes que figura en el Ejemplo 53, se obtienen colorantes que tiñen cuero en matices muy ligeramente más rojizos.  
15

En la Tabla siguiente, se indican otros dos Ejemplos de colorantes que pueden obtenerse de acuerdo con el Ejemplo 2 o el Ejemplo 3, mediante reacción de un mol del producto de diazoación con una cantidad del producto intermedio destinado a colorantes el que figura en el Ejemplo 53, y que fué obtenido con utilización de ácido salicílico y de resorcina en una cantidad de un total de 2 moles.  
20



Ejemplo No.	Componente de diazoación	Tonalidad del teñido sobre cuero
54	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N</chem>	pardo
55	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3cc(C)c(N)cc3</chem> <chem>O=[N+]([O-])c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	pardo rojizo

EJEMPLO DE TINTURA A

100 partes de cuero plena flor curtición cromo recientemente curtido y neutralizado se someten a un batanado de 30 minutos en bombo de tintura. El baño de batando se compone de 250 partes de agua a 55° y de 1 parte del colorante descrito en el Ejemplo 2. A continuación se sigue tratando el cuero por espacio de otros 30 minutos en el mismo baño, en presencia de 2 partes de un producto aniónico de engrase a base de aceite de ballena sulfonado. El secado y acabado de cuero se efectúa según los procedimientos habituales. En el cuero se obtiene un teñido muy uniforme en un matiz pardo-amarillo.

EJEMPLO DE TINTURA B

100 partes de cuero afelpado de ternera se someten a un batanado de 4 horas en bombo de tintura, en presencia de 1.000 partes de agua y de 2 partes de amoníaco. A continuación se tiñe el cuero



afelpado por batanado durante 1 hora y media, en un baño nuevo que se compone de 500 partes de agua a 55°, de 2 partes de amoníaco y de una solución de 10 partes del colorante disuelto, descrito en el Ejemplo 2. Para acelerar el agotamiento del baño, se añaden lentamente al baño 4 partes de ácido fórmico al 85% y se sigue tiñendo hasta que el colorante haya quedado completamente fijado. Después de recoger los cueros afelpados, éstos se enjuagan, se secan y se acaban de acuerdo con métodos usuales. De este modo, después del esmerilado de la cara de felpa, se consiguen teñidos muy uniformes en un matiz pardo-amarillo.

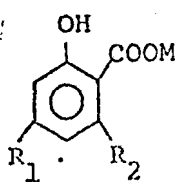
EJEMPLO DE TINTURA C

100 partes de un cuero de cordero curtición cromo vegetal se someten a un batanado de 45 minutos en un bombo de tintura con un baño que se compone de 1.000 partes de agua a 55°, de 10 partes del colorante producido según el Ejemplo 2 y de 1,5 parte de una emulsión aniónica a base de aceite de ballena. Continuando el batanado, con adición lenta de 5 partes de ácido fórmico al 85%, el colorante queda fijado sobre el cuero en el espacio de 30 minutos. Procediendo a un secado y acabado según los métodos corrientes, se obtiene un cuero teñido uniformemente, en un matiz pardo-amarillo.



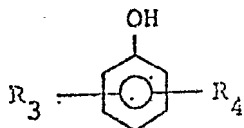
1 REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la producción de componentes de copulación destinados a colorantes azoicos, caracterizado porque se reacciona, bajo condiciones ácidas, un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula I,



I

10 y/o un compuesto o una mezcla de compuestos de fórmula II,



II

15 en donde R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno, halógeno, hidroxilo o alquilo o alcoxi en caso de ser sustituidos, y

M significa hidrógeno o un catión,

20 con formaldehído, siendo la relación molar entre el formaldehído y el(los) otro(s) compuesto(s) de 0,6:1 como mínimo, y un 50 % como mínimo de las moléculas del (los) otro(s) compuesto(s) conteniendo un grupo -COOM.

25 2.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

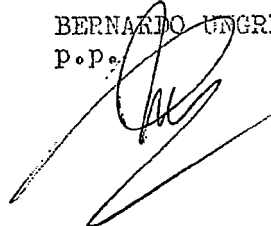
M/G

1 " UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COMPONENTES DE  
COPULACION DESTINADOS A COLORANTES AZOICOS "

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria Descriptiva que consta de treinta y cuatro  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 13 de Mayo de 1975

BERNARDO UNGRIA  
P.p.



10

15

20

25

M/E