

Nº 438.611

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: SANDOZ AG

Domicilio: CH-4002, BASLE, Suiza.

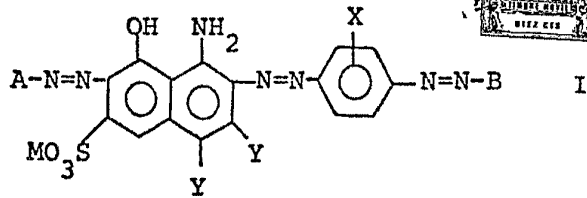
Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE COLORANTES TRISAZOICOS.

Prioridad: de la solicitud de patente suiza nº
8252/74 del 17 de junio de 1.974-

l.a.

La presente invención se refiere a colorantes tris-
azoicos.

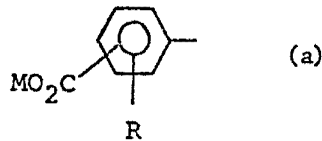
De acuerdo con la invención, se proporcionan compues-
tos de fórmula I.



en la que X significa hidrógeno, cloro, alquilo C_{1-4} o
alcoxi, SO_3M o CO_2M ,

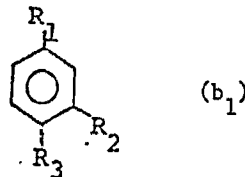
una de Y significa hidrógeno, la otra significa $-SO_3M$,

A significa un radical mono- o di-sulfonaftilo
en caso dado ulteriormente sustituido, o un
radical (a)



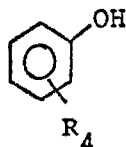
en el que R significa hidrógeno, hidroxí o alquilo C_{1-4} o
alcoxi,

B significa un radical de un componente de copula-
ción (b_1) a (b_{10}), preferiblemente un radical de
un componente de copulación (b_9) o (b_{10}) y de
mayor preferencia un radical de un componente de
copulación (b_9),



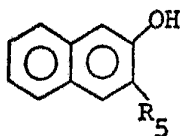
10 JUN 1970

en donde R_1 significa $-NH_2$, anilino o toluidino,
 R_2 significa $-NH_2$ o $-OH$,
o bien R_3 significa hidrógeno, o bien cuando cada una de
 R_1 y R_2 significa $-NH_2$, el sustituyente R_3 es hi-
drógeno, $-SO_3M$ o alquilo C_{1-4} ;



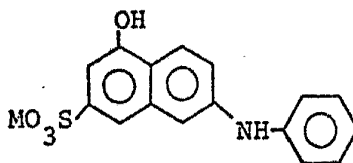
(b₂)

en donde R_4 significa hidrógeno o alquilo C_{1-4} ;

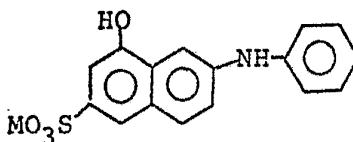


(b₃)

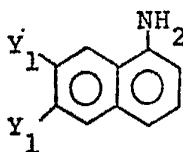
en donde R_5 significa hidrógeno o $-CO_2M$;



(b₄)



(b₅)

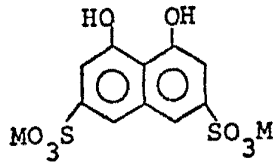


(b₆)

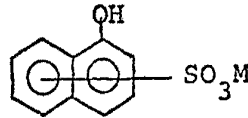
en donde una de las Y_1 significa hidrógeno y la otra
significa $-SO_3M$;



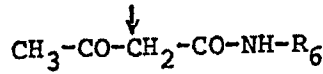
1970



(b₇)

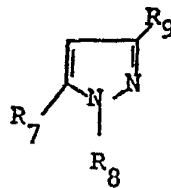


(b₈)



(b₉)

en donde R₆ significa fenilo o alquil C₁₋₄-fenilo;



(b₁₀)

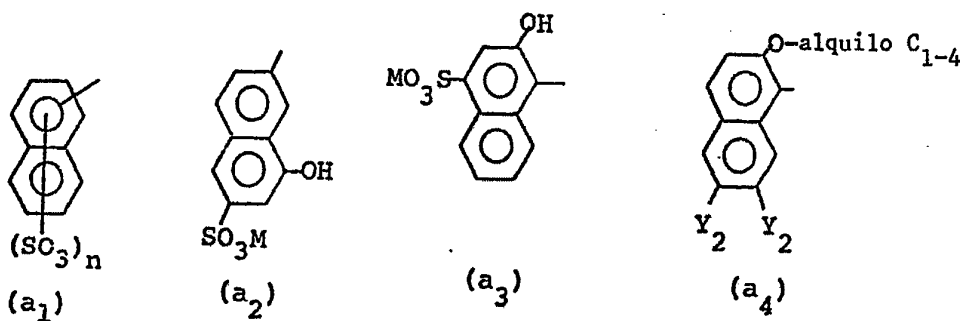
en donde R₇ significa -OH o -NH₂, preferiblemente -OH,
 R₈ significa hidrógeno, fenilo o sulfofenilo,
 R₉ significa alquilo C₁₋₄ o -CO₂M, preferible-
 mente alquilo C₁₋₄, en particular metilo; y
 las M significan, independientemente la una de la
 otra, hidrógeno o un catión no cromofórico.

El grupo A es preferiblemente el radical derivado
 de un producto de diazoación a partir de una amina A-NH₂.

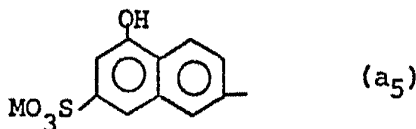
Como sustituyentes en cualquier mono- o di-sulfonaftilo
 ulteriormente sustituidos, representados por A, entran en consi-
 deración el hidroxilo y el alcoxi C₁₋₄, aunque puedan utilizarse cual-



quier sustituyentes normalmente presentes en los radicales correspondientes derivados de componentes diazoicos en el arte de los colorantes aniónicos. Sin embargo, cualquier di-sulfonaftilo queda preferiblemente sin ulterior sustitución, y cualquier mono-sulfonaftilo es preferiblemente sin sustituir o está monosustituido por hidroxilo o por alcoxi C₁₋₄, siendo los radicales naftilo preferidos, representados por A, los que corresponden a la fórmula (a₁), (a₂), (a₃), (a₄) o (a₅),



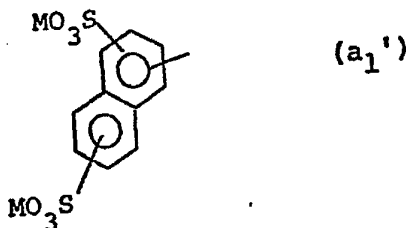
o



en donde M es tal como definida más arriba,
n es 1 o 2, con el requisito de que cuando n significa 2, en tal caso los grupos sulfo no se hallen en las posiciones orto relativas, ni, preferiblemente, tampoco en las posiciones peri relativas, una de las Y₂ significa hidrógeno y la otra significa -SO₃M.



Como radicales (a_1), en los que $n = 2$, entran en consideración los 5,7-disulfonaftilo-2, 6,8-disulfonaftilo-2, 2,4-disulfonaftilo-1 y los radicales (a_1'),

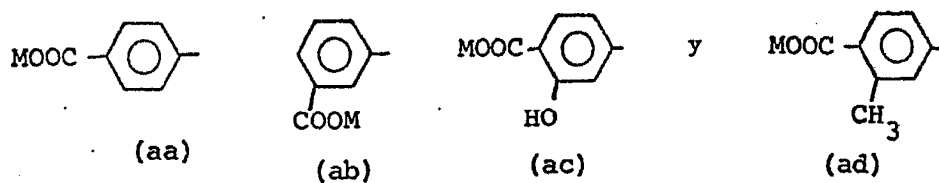


por ejemplo 1,5-, 3,6- y 4,8-disulfonaftilo-2 y 2,5-, 3,6- y 3,8-disulfonaftilo-1.

Los significados preferidos de A son los radicales (a), (a_4) y (a_1), en los que $n = 1$.

Cuando A significa un radical (a), las posiciones relativas de los grupos R y $-COOM$ en tal radical son aquellas normalmente ocupadas por tales grupos en los productos de diazoación de aminas $A-NH_2$.

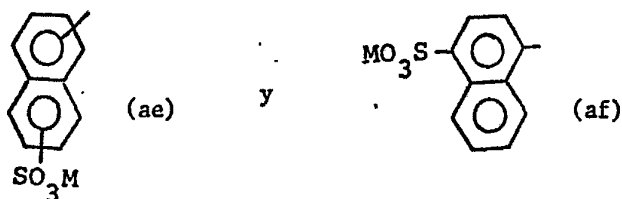
Los radicales (a) preferidos son los radicales (aa), (ab), (ac) y (ad),



en donde M es tal como definida más arriba.



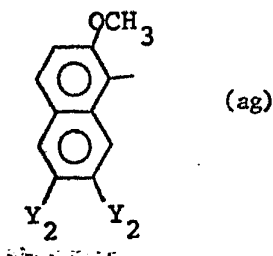
Los radicales (a_1) preferidos son los radicales 1-sulfonaftilo-2 y particularmente los radicales (ae) y (af),



en donde M es tal como definida más arriba;

los radicales (ae) preferidos son 5-, 6- y 7-sulfonaftilo-1 y 6-, 7- y 8-sulfonaftilo-2.

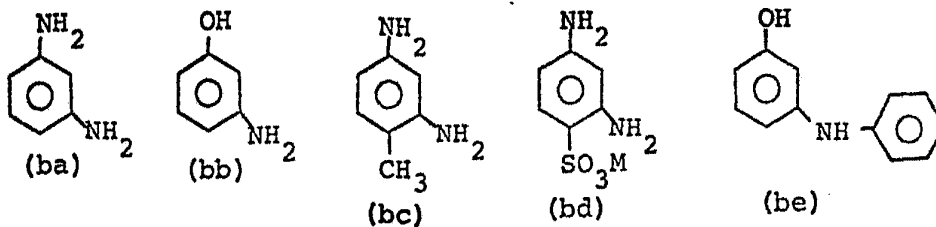
Los radicales (a_4) preferidos son los radicales (ag),

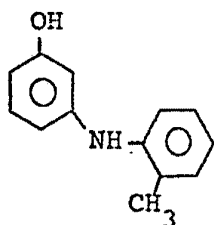


en donde las Y_2 son tales como definidas más arriba.

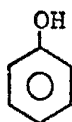
Los significados los más preferidos de A son los radicales (aa), (ac), (a_1), en los que $n = 1$, y (af); particularmente preferidos son los radicales (af).

Los componentes de copulación preferidos de los que se deriva el radical B, son los componentes de copulación que corresponden a las fórmulas de (ba) a (bt)

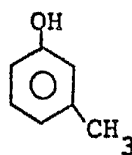




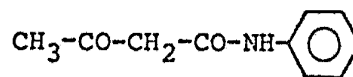
(bf)



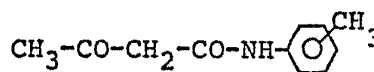
(bg)



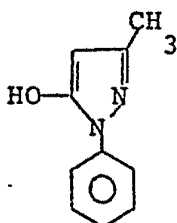
(bh)



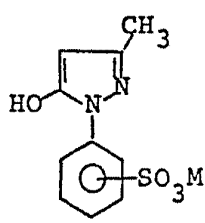
(bi)



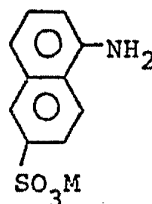
(bj)



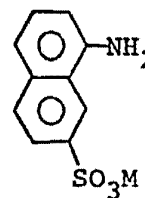
(bk)



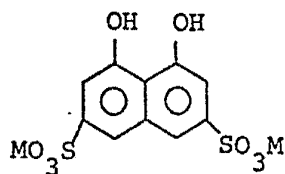
(bl)



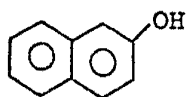
(bm)



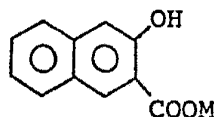
(bn)



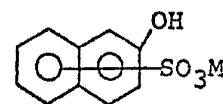
(bo)



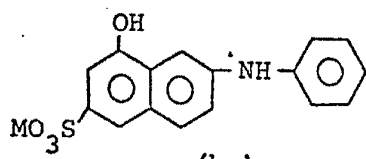
(bp)



(bq)

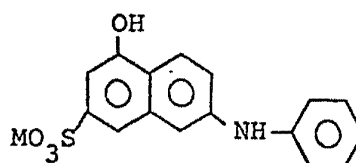


(br)



(bs)

y



(bt)

en donde M es tal como definida más arriba,

y el grupo sulfo presente en el componente (br)

se halla preferiblemente en la posición 4, 6 o 7.

De los componentes de copulación de (ba) a (bt) arriba indicados, se prefieren los de las fórmulas (bk), (bl), (bj) y (bi),



y en especial el de fórmula (bi).

El grupo X presente en los compuestos de fórmula I se halla preferiblemente en la posición orto con relación al grupo azoico central. Los significados preferidos de X son: cloro, hidrógeno y sulfo, y de mayor preferencia hidrógeno y sulfo.

Cualquier grupo alquilo C_{1-4} o alcoxi presente en los compuestos de fórmula I, contiene preferiblemente 1 o 2 átomos de carbono, prefiriéndose como tales grupos el metilo y el metoxi.

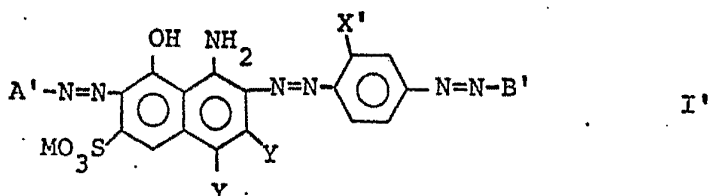
Cuando M significa un catión no-cromofórico, la naturaleza exacta del mismo no es crítica, puesto que pueden utilizarse los cationes convencionalmente empleados en el arte de los colorantes aniónicos. Como puede apreciarse, la M puede ser di- o polivalente. Sin embargo, para simplificar, en las fórmulas de esta Memoria se indica la M como monovalente. Los cationes preferidos, representados por M, son los cationes de metales alcalinos, p.ej. sodio, potasio y litio, y los cationes amonio y amonio sustituido, p.ej. los que corresponden a la fórmula $R_{10}R_{11}R_{12}R_{13}N^{\oplus}$, en donde R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} significan, cada una independientemente de la otra, hidrógeno, alquilo C_{1-3} o hidroxialquilo C_{2-3} . Cuando cualquiera de los símbolos R_{10} , R_{11} , R_{12} y R_{13} significa hidroxialquilo, se prefiere que por lo menos uno de los demás símbolos signifique hidrógeno, y que el grupo hidroxilo esté preferiblemente aislado del átomo de nitrógeno por dos átomos de carbono como mínimo. Como cationes específicos pueden citarse los cationes amonio, mono-, di-



y tri-etanolamonio, mono-, di- y tri-isopropanolamonio. El catión preferido, representado por M, es el catión sodio.

Los compuestos de la invención contienen preferiblemente de 3 a 5 grupos hidrosolubilizantes ($-\text{SO}_3\text{M}$ y $-\text{CO}_2\text{M}$), de mayor preferencia 3 o 4 de tales grupos.

Como clase preferida de los compuestos producidos de acuerdo con la invención pueden darse los compuestos de fórmula I',



en la que A' significa un radical (aa), (ac), (a_n), en donde $n = 1$, o (af), según definido más arriba, de preferencia un radical (af),

X' significa hidrógeno, cloro o $-\text{SO}_3\text{M}$, preferiblemente hidrógeno o $-\text{SO}_3\text{M}$,

B' significa un radical de un componente de copulación (bk), (bl), (bj) o (bi), preferiblemente (bj) o (bi), y de mayor preferencia (bi), y

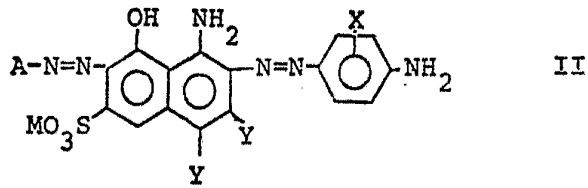
las Y y las M son tales como definidas más arriba.

La invención abarca asimismo las mezclas de los compuestos de fórmula I.

La invención proporciona también un procedimiento para la producción de los compuestos de fórmula I, caracterizado porque se



copula el producto de diazoación a partir de un compuesto de fórmula II,



en la que A, M, X y las Y son tales como definidas más arriba, con un componente de copulación de una de las fórmulas de (b₁) a (b₁₀) indicadas más arriba.

La diazoación de los compuestos de fórmula II y la copulación del producto de diazoación resultante con los componentes de copulación puede llevarse a cabo de manera convencional, por ejemplo en un medio acuoso u orgánico/acuoso. La copulación puede efectuarse en presencia de un acelerador de copulación. La copulación se realiza preferentemente en medios neutros a alcalinos, p.ej. a un pH de 7 a 12, particularmente en casos en los que se utiliza un componente de copulación de una de las fórmulas de (b₃) a (b₁₀).

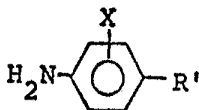
Al utilizar mezclas de compuestos de fórmula II y/o de componentes de copulación, pueden obtenerse mezclas de compuestos de fórmula I. Alternativamente, las mezclas pueden obtenerse mediante simple mezclado de dos o de más compuestos de fórmula I.

Los compuestos de fórmula I resultantes y sus mezclas pueden aislarse y purificarse de manera convencional.

Los compuestos de fórmula II pueden obtenerse mediante reacción en la secuencia siguiente:



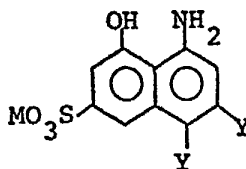
- i) se efectúa la copulación ácida del producto de diazoación a partir de una amina de fórmula IV,



en la que X es tal como definida anteriormente, y

R' es NO₂ o -NH-acilo, en donde el acilo es un radical ácido convencionalmente utilizado para la protección de grupos amino, preferiblemente un radical ácido de un ácido alcano-carboxílico de bajo peso molecular, en especial el acetilo,

con un compuesto de fórmula V,



V

en la que las Y son tales como definidas más arriba,

- ii) luego se copula con el compuesto azoico resultante un producto de diazoación de una amina de fórmula VI,



VI

en la que A es tal como definida más arriba,

seguidamente

- iii) o bien se reduce el grupo nitro en el producto resultante, en el que R' es nitro, o bien
iiib) se disocia el grupo acilo en el producto resultante, en el que R' es -NH-acilo.



Las reacciones involucradas, en la secuencia arriba mencionada, se realizan convenientemente de manera habitual. Los compuestos de fórmula IV preferidos son la para-nitroanilina y la 2-sulfo-4-nitroanilina.

Los compuestos de fórmula I y sus mezclas son colorantes aniónicos apropiados para la tinción de sustratos de naturaleza textil o no textil, teñibles con colorantes aniónicos. Como Ejemplos de tales sustratos pueden darse la celulosa natural o regenerada, las poliamidas naturales o sintéticas, los poliuretanos, el polipropileno modificado por una base, el aluminio anodizado, el papel y el cuero; los sustratos más preferidos son el papel, el aluminio anodizado y, en especial, el cuero.

La tinción puede realizarse de acuerdo con procedimientos apropiados, usualmente adoptados para el citado tipo de sustratos, por ejemplo mediante procedimientos por agotamiento, por fulardado o por estampación. Los sustratos textiles se tiñen preferiblemente mediante el procedimiento por agotamiento, mientras que la coloración del papel se efectúa preferiblemente en la masa. El cuero puede estar curtido mediante cualquier procedimiento de curtición convencional, p.ej. curtición natural o sintética, en especial por curtición al cromo o al cromo/vegetal.

Con los colorantes preparados de acuerdo con la invención se consiguen tinturas en matices verdes intensos o azules hasta negros que poseen notables solidez generales. Los compuestos obtenidos con



utilización de los componentes de copulación de (ba) a (bf) proporcionan matices negruzcos; los compuestos obtenidos con utilización de los componentes de copulación de (bg) a (bl) proporcionen matices grises, y los compuestos obtenidos con utilización de los componentes de copulación de (bm) a (bt) proporcionen matices azules.

Las tinturas conseguidas sobre el papel poseen notables solideces al agua y a la gota de agua.

En la tintura del cuero, los colorantes tienen un notable poder de penetración y proporcionan tinturas particularmente uniformes con buenas propiedades de solidez generales, por ejemplo solideces al sudor, al lavado en seco, al agua, a la gota de agua, así como solidez al esmerilado y a la migración en el cloruro de polivinilo.

En los Ejemplos siguientes que tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente, todas las partes y todos los porcentajes se entienden en peso y todas las temperaturas se dan en grados centígrados.

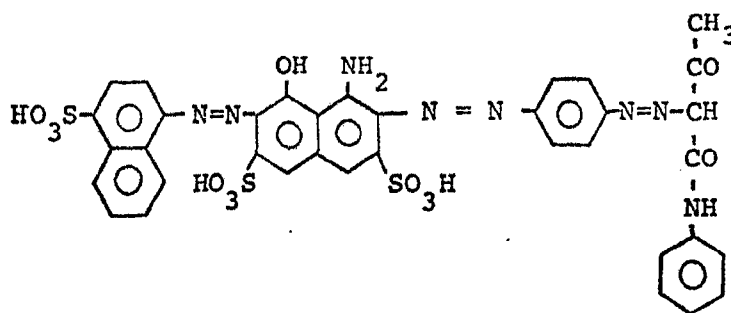
E J E M P L O 1

Se diazoan de manera convencional 138 partes de p-nitroanilina con ácido clorhídrico y con nitrito de sodio y luego se copula, a un pH de 1 - 2,5, con 319 partes de ácido 1-amino-8-hidroxinaftalina-3,6-disulfónico. El producto de diazoación que consta de 223 partes de 1-amino-4-sulfo-naftalina se copula, a un pH de 9, (ajustado con NaOH) con el compuesto monoazoico resultante para dar el colorante disazoico.



1975

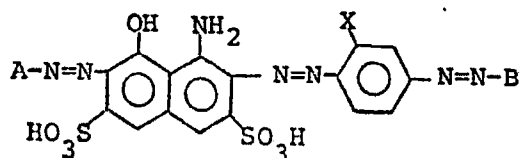
El compuesto nitro-disazoico resultante se calienta en la mezcla de reacción hasta 40°, y el grupo nitro se reduce al grupo amino mediante una solución de 117 partes de sulfuro de sodio en agua. El colorante amino-disazoico resultante se separa, se filtra de la solución de reacción mediante la adición de 2000 partes de cloruro de sodio, y se ajusta a pH 4 con ácido clorhídrico. Al colorante resultante se añade, agitando, ácido clorhídrico diluído y luego se efectúa la diazoación mediante adición por gotas de una solución de nitrito de sodio. Al colorante diazoado se añaden 117 partes de acetoacetil-aminobenceno, disuelto en 1000 partes de agua y 100 partes de una solución de hidróxido de sodio, y luego se copula con el colorante trisazoico. La precipitación del colorante resultante se efectúa con cloruro de sodio y ácido clorhídrico. Después de secar, se obtiene el colorante en forma de un polvo verde oscuro que tiñe cuero, papel, poliamidas naturales y sintéticas, algodón y aluminio anodizado en matíces verdes oscuros. El citado colorante corresponde a la fórmula



En la Tabla siguiente, se dan ejemplos de otros colorantes de fórmula IX,



1975

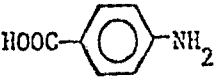
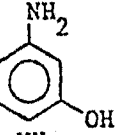
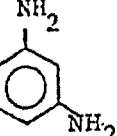
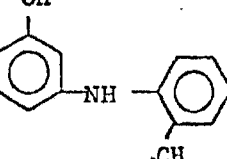
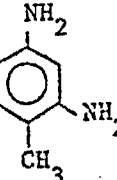
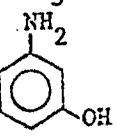
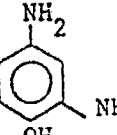
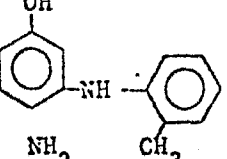
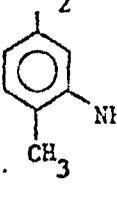


IX

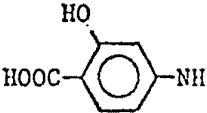
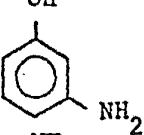
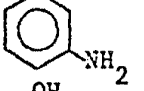
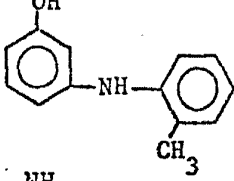
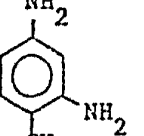
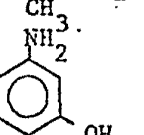
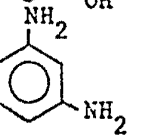
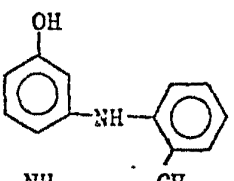
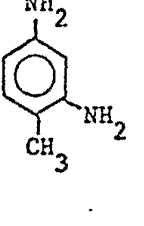
Dichos colorantes pueden producirse en analogía al procedimiento descrito en el Ejemplo 1, en forma de ácido libre o de sal, dependiendo de si se efectúa el aislamiento con o sin ácido. En la citada Tabla, se indican las aminas de fórmula (VI), los componentes de copulación de fórmula (III), los radicales (X), así como los matices de las tinturas conseguidas sobre cuero.

Compuestos análogos, en los que el catión no significa sodio, pueden prepararse de manera análoga o bien mediante técnicas de intercambio de iones.

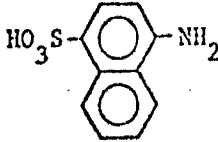
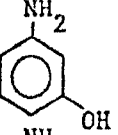
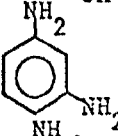
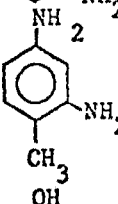
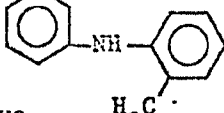
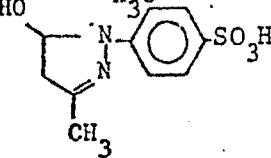
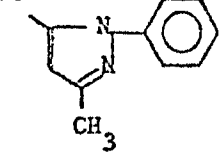
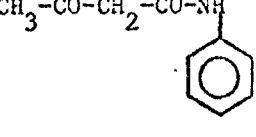
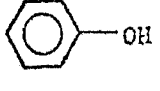


Ejemplo No.	A-NH ₂	X	b ₁ - b ₁₀	Matiz de las tinturas sobre cuero
2		H		negro
3	do.	H		do.
4	do.	H		do.
5	do.	H		do.
6	do.	SO ₃ H		do.
7	do.	SO ₃ H		do.
8	do.	SO ₃ H		do.
9	do.	SO ₃ H		do.



Ejemplo No.	A-NH ₂	X	b ₁ - b ₁₀	Matiz de las tinturas sobre cuero
10		H		negro
11	do.	H		do.
12	do.	H		do.
13	do.	H		do.
14	do.	SO ₃ H		do.
15	do.	SO ₃ H		do.
16	do.	SO ₃ H		do.
17	do.	SO ₃ H		do.



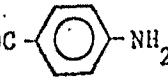
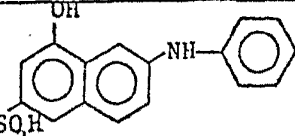
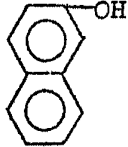
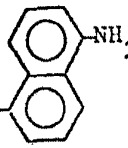
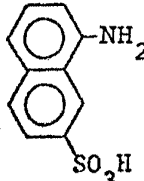
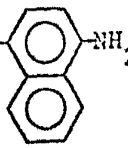
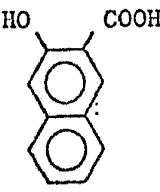
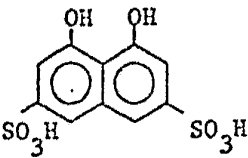
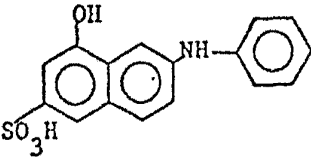
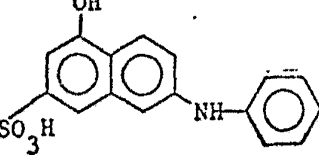
Ejemplo No.	A-NH ₂	X	b ₁ - b ₁₀	Matiz de las tinturas sobre cuero
18		H		negro
19	do.	H		do.
20	do.	H		do.
21	do.	H		do.
22	do.	H		verde
23	do.	SO ₃ H		do.
24	do.	do.		do.
25	do.	H		do.

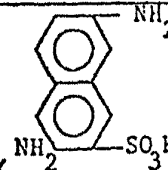
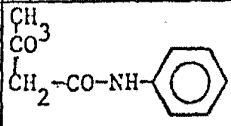
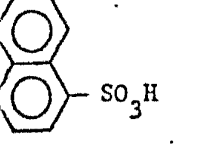
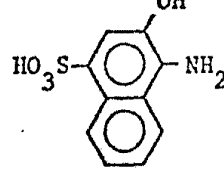
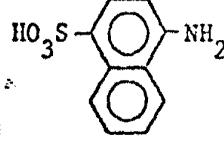
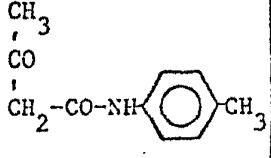
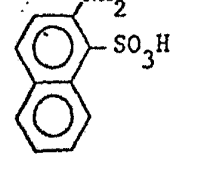
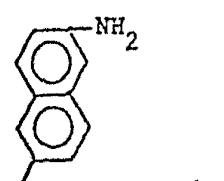


Ejemplo No.	A-NH ₂	X	b ₁ - b ₁₀	Matiz de las tinturas sobre cuero
26		SO ₃ H		verde
27		H		do.
28	do.	SO ₃ H		do.
29	do.	H		do.
30	do.	H		do.
31		H		azul
32	do.	H		do.
33	do.	H		do.

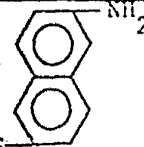
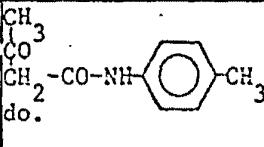
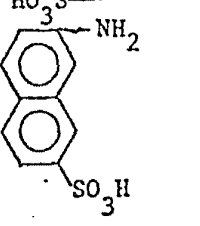
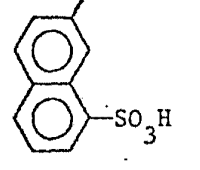
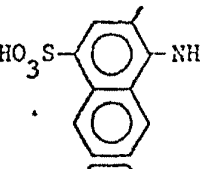
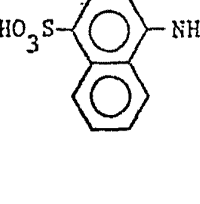
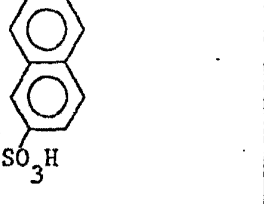
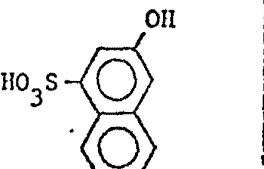


JUN. 1979

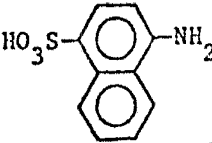
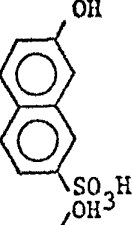
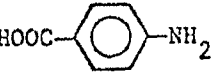
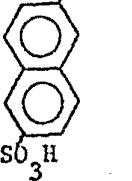
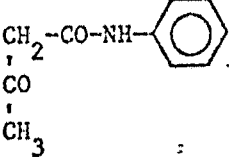
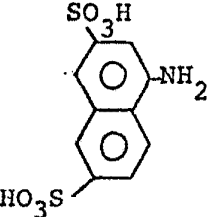
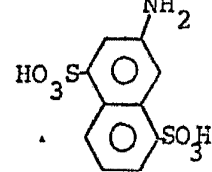
Ejemplo No.	A-NH ₂	X	b ₁ - b ₁₀	Matiz de las tinturas sobre cuero
34		SO ₃ H		azul
34a	do.	H	do.	do.
35	do.	SO ₃ H		do.
36		H		do.
37		H		do.
38	do.	H		do.
39	do.	H		do.
40	do.	H		do.

Ejemplo No.	A-NH ₂	X	b ₁ - b ₁₀	Matiz de las tinturas sobre cuero
52		OCH ₃		verde
53		H	do.	do.
54	do.	Cl.	do.	do.
55	do.	OCH ₃	do.	do.
56		H	do.	verde azulado
57		Cl		verde
58	do.	H	do.	do.
59	do.	OCH ₃	do.	do.
60		H	do.	do.
61	do.	Cl	do.	do.
62	do.	OCH ₃	do.	do.
63		H	do.	do.
64	do.	Cl	do.	do.



Ejemplo No.	A-NH ₂	X	b ₁ - b ₁₀	Matiz de las tinturas sobre cuero
65		OCH ₃		verde
66		H	do.	do.
67	do.	Cl	do.	do.
68	do.	OCH ₃	do.	do.
69		H	do.	do.
70	do.	Cl	do.	do.
71	do.	OCH ₃	do.	do.
72		H	do.	verde azulado
73		H		azul
74	do.	H		do.

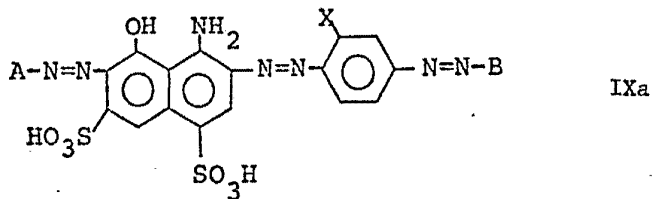


Ejemplo No.	A-NH ₂	X	b ₁ - b ₁₀	Matiz de las tinturas sobre cuero
75		H		azul
76		H		do
77	do.	H		verde
78		H	do.	do.
79		H	do.	do.



Ejemplos 1' a 79'

Las sales sódicas de los compuestos de fórmula



se obtienen de manera análoga a la empleada para la producción de los productos que figuran en los Ejemplos de 1 a 79, utilizando ácido 1-amino-8-hidroxinaftaleno-4,6-disulfónico en lugar del ácido 1-amino-8-hidroxinaftaleno-3,6-disulfónico allí empleado.



Ejemplo de aplicación A

Se anodiza durante 45 minutos a 43° en ácido crómico (100 g CrO₃/l), bajo una tensión continua de 40 voltios, una aleación de aluminio que contiene un 1,5 % de magnesio (Paraluman 150). Después de aclarar a fondo en agua, se tinte durante 15 minutos, a 60° y a pH 6,5, en una solución que contiene 10 g/l del colorante que figura en el Ejemplo 1, luego se trata durante 30 minutos en agua a ebullición. Se obtiene así una tintura verde oscura.

Ejemplo de aplicación B

Se anodiza durante un minuto y medio, a 35°, en ácido sulfúrico (200 g/l), a una corriente continua que tiene una densidad de corriente de 12 A/dm², una aleación de aluminio que contiene un 1,5 % de magnesio (Paraluman 150). Después de aclarar a fondo en agua, se tinte durante 15 minutos, a 60° y a pH 6,5, en una solución que contiene 10 g/l del colorante que figura en el Ejemplo 1; seguidamente se trata durante 30 minutos en agua a ebullición. Se obtiene una tintura verde oscura.

Ejemplo de aplicación C

Se anodiza durante 30 minutos, a 20°, en ácido sulfúrico (200 g/l), con una densidad de corriente de 1,5 A/dm², una aleación de fusión cupro-aluminio (7075). Después de aclarar a fondo en agua, se tinte durante 15 minutos, a 60° y a pH 6,5, en una solución que con-



tiene 10 g/l del colorante que figura en el Ejemplo 1; seguidamente se trata durante 30 minutos en agua a ebullición. Se obtiene así una tintura verde oscura.

Ejemplo de aplicación D

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 batanado se compone de 250 partes de agua a 55° y de 1 parte del colorante descrito en el Ejemplo 1. 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 verde oscuro.

Ejemplo de aplicación E

100 partes de cuero afelpado de ternera se somete a un batanado de 4 horas en bombo de tintura, en presencia de 1.000 partes de agua y 2 partes de amoníaco y luego 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 1. 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 verde oscuro intenso.

Ejemplo de aplicación F

100 partes de un cuero de cordero tanado por cromo vegetal se someten a un batanado de 45 minutos en un bombo de tintura con un baño que se compone de 1000 partes de agua a 55°, de 10 partes del colorante producido según el Ejemplo 1 y de 1,5 partes 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 verde oscuro.

Ejemplo de aplicación G

Se introducen en un vaso de precipitados de 500 cc, 260 cc de agua a 50-60° y se añaden 10 cc de una solución al 10% de sulfato de sodio y 1 cc de una solución al 10% de carbonato de sodio. Se prepara una pasta con 0,25 g del colorante obtenido según el Ejemplo 1 y con 2 cc de agua fría, y se añaden 30 cc de agua caliente a 50-60° con lo cual se obtiene una solución del colorante que se añade a la solución antes preparada. En el baño así obtenido se introducen 10 g de un género de algodón y se agita el conjunto. Por espacio de 30 minutos, se lleva el baño de tintura a 85-95° en baño maría, y se sigue



tiñendo por espacio de 60 minutos a esta temperatura. Después de recoger el género, éste se escurre, se enjuaga durante 5 a 10 minutos en agua fría y se seca a 60-70°. De este modo se obtiene una tintura verde oscura.

Ejemplo de aplicación H

a) Se molturan en una pila holandesa 100 partes de celulosa sulfítica (obtenida de coníferas o árboles de fronda) blanqueada químicamente, en 2000 partes de agua. A la pasta así obtenida, se añaden 4 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 en forma de polvo o de solución. Al cabo de 15 minutos, se procede al encolado y a la fijación. El papel preparado a partir de esta masa, presenta un matiz verde oscuro y posee buenas solideces.

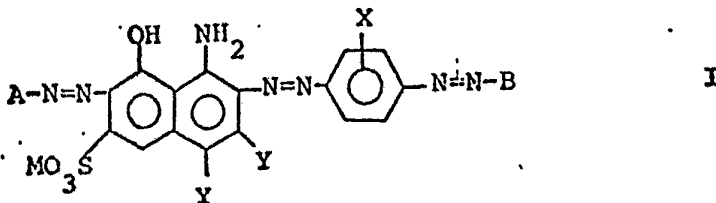
b) En un "pulper", se reducen a pasta 70 partes de celulosa sulfítica (obtenida de coníferas) y 30 partes de sulfato de celulosa (obtenido de madera de abedul) blanqueados químicamente, en 2000 partes de agua. En esta masa se dispersa 0,4 parte del colorante que figura en el Ejemplo 1, en forma de polvo, o bien se le añade en forma de solución. Después de mezclar durante 20 minutos, se transforma la pasta en papel. El papel obtenido de este modo presenta un matiz verde y posee buenas solideces.

Procediendo según descrito en los Ejemplos A a H, pero reemplazando el colorante del Ejemplo 1 por cualquiera de los colorantes que figuran en los Ejemplos 2 a 78 y 1' a 79', se obtienen tinturas negras, azulés y verdes correspondientes.

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

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la producción de colorantes
trisazocicos de fórmula I,

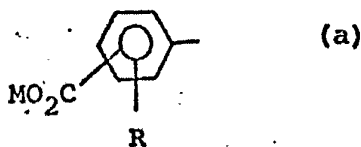


en la que X significa hidrógeno, cloro, alquilo C_{1-4} o alcoxi,
 SO_3M o CO_2M ,

una de las Y significa hidrógeno, la otra significa $-SO_3M$,

15 A significa un radical mono- o di-sulfonaftilo en
caso dado ulteriormente sustituido, o un radical

(a)



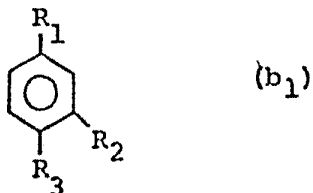
en el que R significa hidrógeno, hidroxilo o alquilo C_{1-4} o
alcoxi,

25

m/e

B significa un radical de un componente de copulación
de fórmula H-B en el cual H-B correspondé a las siguien-
tes fórmulas (b₁) a (b₁₀)

5



en el que R₁ significa -NH₂, anilino o toluidino,

R₂ significa -NH₂ o -OH,

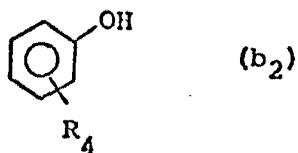
10

o bien R₃ significa hidrógeno, o bien cuando cada una de

R₁ y R₂ es -NH₂, el sustituyente R₃ significa hidrógeno,

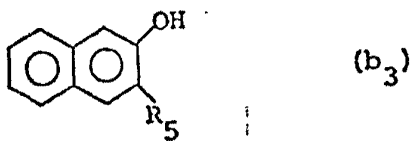
-SO₃M o alquilo C₁₋₄;

15



en donde R₄ significa hidrógeno o alquilo C₁₋₄;

20

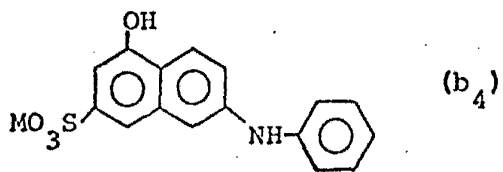


en donde R₅ significa hidrógeno o -CO₂M;

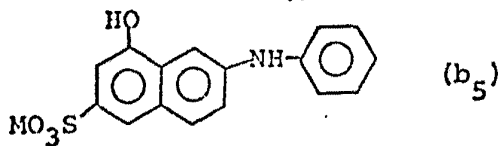
25

mg

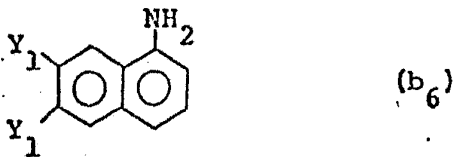
1



5

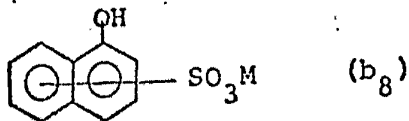
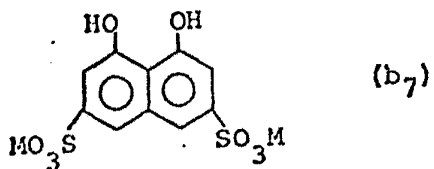


10

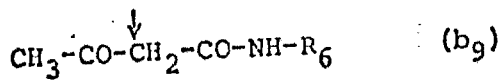


en donde una de las Y₁ significa hidrógeno, la otra significa -SO₃M;

15

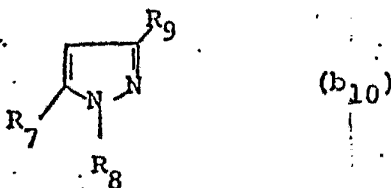


20



en donde R₆ significa fenilo o alquil C₁₋₄-fenilo;

25



m/e

1

en donde R_7 significa $-OH$ o $-NH_2$,

R_8 significa hidrógeno, fenilo o sulfofenilo,

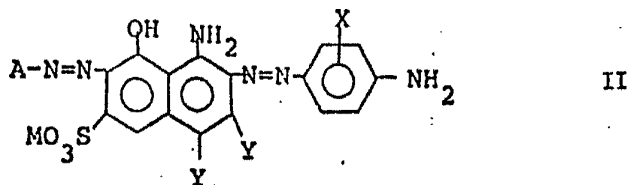
R_9 significa alquilo C_{1-4} o $-CO_2M$,

5

y las M significan, independientemente la una de la otra,
hidrógeno o un catión no cromofórico,

caracterizado porque se copula el producto de diazoación de
un compuesto de fórmula II,

10



en la que A , M , X y las Y son tales como definidas más arriba,

15

con un componente de copulación de fórmula H-B, en el cual
 B tiene el significado indicado más arriba; en un medio pre-
ferentemente acuoso u orgánico /acuoso, preferentemente en
presencia de un acelerador de copulación, preferentemente en
medios neutros a alcalinos, a un pH de 7 a 12

20

2°. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES TRISAZOICOS.

25

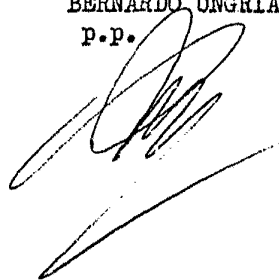
me

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y cinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 16 junio 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.



5

ME