



ESPAÑA

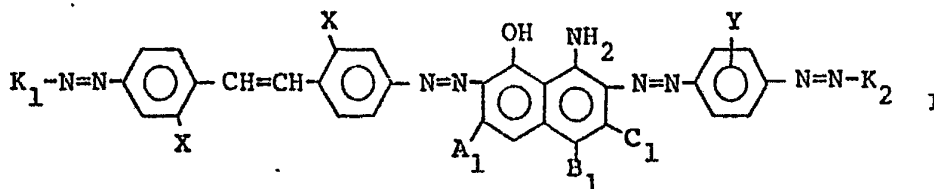
⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	451.237	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	3-9-76	

PATENTE DE INVENCION

⑨ PRIORIDADES:		
① NUMERO	② FECHA	③ PAIS
11590/75	5-9-75	SUIZA
④ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO9B	
⑭ TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTES ANIONICOS.		
⑰ SOLICITANTE (S)		
SANDOZ AG.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
CH-4002 Basle, Suiza.		
⑱ INVENTOR (ES)		
CLAUDE VOGEL y HEINZ WICKI, francés y suizo respectivamente.		
⑲ TITULAR (ES)		
⑳ REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.		

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS

La presente invención proporciona compuestos de fórmula I,



en la que las X son idénticas y significan, cada una, hidrógeno o $-SO_3M$,
 5 Y significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , hidroxilo, halógeno, $-COOM$ o $-SO_3M$,
 K_1 y K_2 son idénticas o diferentes y significan, cada una, un radical de un componente de copulación,
 10 o bien A_1 significa $-SO_3M$ y una de B_1 y C_1 significa $-SO_3M$, y la otra significa hidrógeno,
 o bien A_1 y C_1 significan, cada una, hidrógeno y B_1 significa $-SO_3M$, y
 15 M significa hidrógeno o un catión no cromofórico.

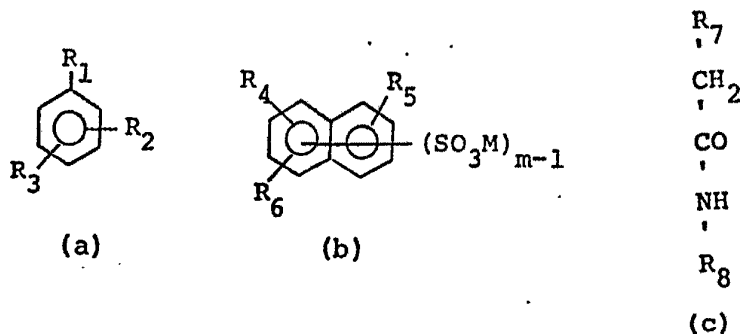
Las X son, de preferencia, grupos $-SO_3M$. Cualquier átomo de halógeno representado por Y es cloro, bromo o flúor, preferentemente cloro. Cualquier grupo alquilo o alcoxi representado por Y contiene preferentemente 1 o 2 átomos de carbono y es, en especial,
 20 metilo o metoxi. De preferencia, Y significa hidrógeno, cloro o $-SO_3M$, hallándose preferentemente cualquier cloro o $-SO_3M$ en la posición meta con relación al enlace azo- K_2 . En los compuestos preferidos de la fórmula I, A_1 significa $-SO_3M$ y, de los símbolos B_1 y C_1 , el C_1 es preferentemente $-SO_3M$.

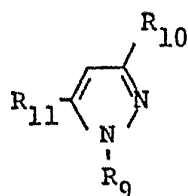
25 Cuando M significa un catión no cromofórico, la natura-

leza exacta del mismo no es crítica pudiendo ser, por ejemplo, cualquier catión convencionalmente adoptado en la técnica de colorantes aniónicos. Como ejemplos pueden darse los cationes de metal alcalino, de metal alcalino térreo y, en caso dado, los cationes amonio sustituido. Los cationes amonio sustituido preferidos pueden representarse convenientemente por la fórmula $\oplus N(R)_4$, en la que cada R significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_3 o hidroxi-alquilo C_2-C_3 , con el requisito de que: i) cuando uno o más símbolos R significa(n) hidroxialquilo, uno, por lo menos, sea hidrógeno, e ii) en cualquier hidroxialquilo, el grupo hidroxí no deba hallarse en el átomo de carbono enlazado al átomo de nitrógeno. Como ejemplos específicos de cationes pueden citarse los cationes tri-etilamonio, tri- y tetra-metilamonio, mono-, di- y tri-etanol- e -isopropanolamonio, amonio sin sustituir, potasio, litio y sodio. Desde el punto de vista de la producción, se prefieren los cationes de metales alcalinos, en especial el sodio.

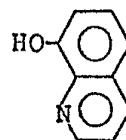
Los radicales K_1 y K_2 se derivan convenientemente de un componente de copulación cualquiera de los utilizados convencionalmente en la técnica de colorantes aniónicos, en especial de aquellos que se emplean convencionalmente como componentes de copulación terminales en colorantes poliazocicos aniónicos. Son, de preferencia, exentos de enlaces azo.

Los componentes de copulación preferidos de los que se derivan los radicales K_1 y K_2 son $K_1'-H$ y $K_2'-H$, es decir, los de las fórmulas (a) a (e),





(d)



(e)

en los que R_1 significa hidróxi o un grupo amino primario, secundario o terciario convencional en radicales de componentes de copulación, preferiblemente $-OH$, $-NH_2$, mono- o dialquil C_1-C_4 -amino; mono- o dihidroxialquil C_2-C_4 -amino; mono-sulfometilamino; mono-aril-amino; N-alkil C_1-C_4 -N-hidroxi-alkil C_2-C_4 -amino; N-alkil C_1-C_4 -N-aril-amino o N-hidroxi-alkil C_2-C_4 -N-aril-amino, siendo que cualquier arilo significa naftilo, sin sustituir o estando mono- o di-sustituido por $-SO_3M$, o bien significa fenilo, sin sustituir o estando sustituido por un máximo de tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_1-C_4 (3 como máximo), alcoxi C_1-C_4 (2 como máximo), nitro (2 como máximo), cloro (2 como máximo), $-COOM$ (1 como máximo) y $-SO_3M$ (1 como máximo),

R_2 significa hidrógeno, hidroxil, $-NH_2$, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , cloro o acil-amino, en el que el ácido es cualquier grupo acilo usualmente empleado en radicales de componentes de copulación, de preferencia, fenilsulfonilo, toliisulfonilo, fenilcarbonilo, alquil C_1-C_4 -carbonilo, o metilcarbonilmetilcarbonilo,

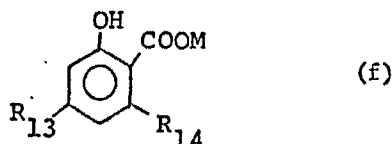
R_3 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , $-SO_3M$ o $-COOM$,

R_4 significa $-OH$, $-NH_2$ o fenil-amino, en el que el fenilo es sin sustituir o está sustituido por grupos alquilo C_1-C_4 y/o alcoxi C_1-C_4 , preferentemente por un máximo de 3 sustituyentes seleccionados entre

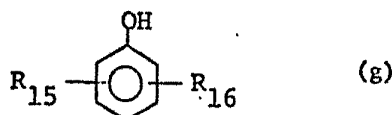
alquilo C₁-C₄ (3 como máximo) y alcoxi (C₁-C₄) (2 como máximo),

- 5 R₅ significa hidrógeno, -OH, -NH₂, -NHCH₂SO₃M o acil-amino, el acilo siendo tal como definido más arriba, m es 1, 2 ó 3,
- R₆ significa hidrógeno, alcoxi C₁-C₄ o -COOM; R₆ sólo puede ser -COOM cuando m = 1,
- R₇ significa acilo, tal como definido más arriba,
- 10 R₈ significa naftilo, sin sustituir o mono- o disustituido por -SO₃M, o significa fenilo, sin sustituir o, de preferencia, sustituido por un máximo de tres sustituyentes seleccionados entre alquilo (C₁-C₄ (3 como máximo), alcoxi C₁-C₄ (2 como máximo), cloro (2 como máximo), metilcarbonilo (1 como máximo) y -SO₃M (1 como máximo),
- 15 R₉ significa hidrógeno o fenilo, sin sustituir o mono-sustituido por -SO₃M,
- R₁₀ significa alquilo C₁-C₄ o -COOM, y
- R₁₁ significa -OH o -NH₂,

20 y aquellos componentes de copulación, señalados (fg), que son el producto de la condensación, bajo condiciones ácidas, de un compuesto o de una mezcla de compuestos de fórmula (f),



y/o de un compuesto o de una mezcla de compuestos de fórmula (g),



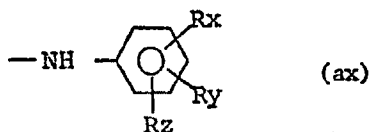
R₁₃ a R₁₆ significan, independientemente la una de la

otra, hidrógeno, halógeno, hidroxilo, o bien alquilo o alcoxi en caso dado sustituidos,

M es tal como definida más arriba,

5 con formaldehído, siendo la relación molar entre el formaldehído y el o los otro(s) compuesto(s) de 0,5:1, como mínimo, y por lo menos 50 mol% del (los) otro(s) compuesto(s) que contiene(n) un grupo -COOM

En cada grupo amino sustituido por alquilo C_1-C_4 y representado por R_1 , el grupo alquilo contiene preferentemente 1 ó 2 átomos de carbono, y en cada grupo amino sustituido por hidroxialquilo C_2-C_4 , el grupo hidroxilo no debe hallarse en el átomo de carbono en la posición α , sino se halla preferentemente en el átomo de carbono en la posición β ; los grupos hidroxialquilo C_2-C_4 preferidos son el hidroxialquilo C_2-C_3 , en especial el β -hidroxi-etilo. En cada grupo amino sustituido por arilo y representado por R_1 , los grupos arilo preferidos son los radicales fenilo sin sustituir o sustituidos, en los que cualquier sustituyente alquilo o alcoxi es, de preferencia, metilo o metóxi; los grupos arilamino representados por R_1 especialmente preferidos son los que corresponden a la fórmula (ax),



20 en la que Rx significa hidrógeno, $-NO_2$ o metilo,
 Ry significa hidrógeno, $-NO_2$ o $-SO_3M$, y
 Rz significa hidrógeno, $-COOM$ o metilo,
 en los que se hallan presentes dos o más sustituyentes seleccionados entre $-NO_2$, $-COOM$ y $-SO_3M$, hallándose dichos sustituyentes
 25 preferiblemente en las posiciones meta el uno con relación al otro; los grupos arilamino representados por R_1 particularmente preferidos son: orto-tolilamino, fenilamino, 2-nitro-4-sulfo-fenilamino y 2-sulfo-4-nitrofenilamino.

30 El acilo representado por R_2 o el acilo en cualquier acilamino representado por R_2 , es preferentemente alquil C_1-C_4 -carbonilo, de mayor preferencia, metilcarbonilo.

En cada fenilamino representado por R_4 , el radical fenilo es preferentemente sin sustituir o está mono- o disustituido, preferiblemente monosustituido, por metilo o por metoxi.

5 En cada radical fenilo representado por R_8 , cualquier grupo alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_4 significa preferentemente metilo o metoxi, respectivamente, siendo el preferido significado fenilo de R_8 fenilo sin sustituir y toliilo.

R_1 es preferentemente R_{21} , es decir, $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-N(C_2H_5)_2$, $-N(C_2H_4OH)_2$, $-NHCH_2SO_3M$ o mono-fenilamino, en el que
10 el grupo fenilo es sin sustituir o está sustituido por un máximo de tres sustituyentes seleccionados entre metilo (máx. 3), metoxi (máx. 2), nitro (máx. 2), cloro (máx. 2), $-COOM$ (máx. 1) y $-SO_3M$ (máx. 1), siendo el fenilamino preferido el de fórmula (ax) arriba definida. De mayor
15 preferencia, R_1 es R_{31} , es decir $-OH$, $-NH_2$, ortotolilamino, fenilamino, 2-nitro-4-sulfofenilamino, 2-sulfo-4-nitrofenilamino, $-N(C_2H_4OH)_2$ o $-N(C_2H_5)_2$.

R_1 y R_2 se hallan preferentemente en una posición orto o meta el uno respecto al otro y, cuando ambos símbolos significan $-OH$, ocupan especialmente la posición meta.

20 Cuando R_2 se halla en la posición meta con relación a R_1 , dicha R_2 es preferentemente R_{22} , es decir, hidrógeno, $-OH$, alquilo C_1-C_4 (preferentemente alquilo C_1 o C_2), $-NH_2$ o $-NHCOCH_3$; en particular, R_2 es R_{32} , es decir, hidrógeno, metilo, etilo, $-NH_2$ o $-NHCOCH_3$.

25 Cuando R_2 se halla en la posición orto con relación a R_1 , R_1 es preferentemente R_{21} , según definida más arriba, de mayor preferencia R_{41} , es decir, $-OH$, $-NH_2$, $-NHCH_2SO_3M$ o $-N(C_2H_5)_2$, y R_2 es preferiblemente R_{20} , es decir, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , cloro o acetilamino, de mayor preferencia es R_{30} , es decir, hidrógeno, metilo, metoxi o acetilamino; de preferencia, hasta un
30 máximo de uno de los símbolos R_{20} o R_{30} y R_{21} o R_{41} contiene un átomo de nitrógeno.

R_3 , cuando R_1 y R_2 ocupan la posición meta la una con relación a la otra, dicha R_3 se halla preferentemente en la posición para con relación a R_1 y es, de preferencia, R_{23} , es decir,
35 hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o $-SO_3M$; en particular R_{33} , es decir,

hidrógeno, metilo o $-\text{SO}_3\text{M}$, pudiendo únicamente ser $-\text{SO}_3\text{M}$ cuando ambos símbolos R_1 y R_2 son $-\text{NH}_2$,

R_3 , cuando R_1 y R_2 ocupan la posición orto la una con relación a la otra, y R_1 significa hidróxi, en tal caso dicha R_3 es preferentemente R_{43} , es decir, alquilo C_1-C_4 (preferiblemente metilo) o $-\text{COOM}$, halándose este último grupo en la posición orto con relación al grupo hidroxí representado por R_1 .

R_3 , cuando R_1 y R_2 ocupan la posición orto la una con relación a la otra, y R_1 significa un grupo amino, en tal caso dicha R_3 es preferentemente hidrógeno.

Cuando R_2 es hidrógeno, la R_3 tiene preferentemente un significado diferente de hidrógeno y, en caso de que R_2 es hidrógeno, R_1 es preferentemente hidroxí hallándose R_3 en una posición orto con relación a aquélla.

R_4 es preferentemente R_{24} , es decir, hidroxí, $-\text{NH}_2$ y, cuando R_5 significa hidrógeno o hidroxí, dicha R_4 es adicionalmente fenilamino cuyo grupo fenilo es sin sustituir o está sustituido por un máximo de dos sustituyentes seleccionados entre metilo y metoxi, de preferencia quedando sin sustituir o estando monosustituido por metilo o por metoxi, y, de mayor preferencia, quedando sin sustituir.

R_5 es preferentemente R_{25} , es decir, hidrógeno, hidroxí, $-\text{NH}_2$ y, cuando R_4 significa hidroxí, R_5 es adicionalmente tolilsulfonilo, fenilcarbonilo o alquil C_1-C_4 -carbonilamino, preferentemente metilcarbonilamino y, cuando R_4 es hidrógeno o hidroxí, R_5 también puede ser $-\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$.

De preferencia, por lo menos uno de los símbolos R_5 y R_6 significa hidrógeno.

Cuando la fórmula (b) contiene dos grupos $-\text{SO}_3\text{M}$, éstos ocupan preferentemente posiciones que no sean las posiciones orto relativas.

R_6 es preferentemente alcoxi C_1-C_4 (en particular metoxi) únicamente cuando R_5 significa hidrógeno y $m = 2$.

R_6 es preferentemente R_{26} , es decir, hidrógeno, metoxi o

-COOM, siendo metoxi únicamente cuando R_5 significa hidrógeno y $m = 2$; y siendo -COOM únicamente cuando R_5 significa hidrógeno y $m = 1$. De mayor preferencia, R_6 es hidrógeno,

5 R_7 es preferentemente R_{27} , es decir, alquil C_1-C_4 -carbonilo, en particular metilcarbonilo,

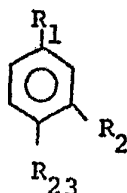
R_8 es preferentemente R_{28} , es decir, fenilo, sin sustituir o sustituido por un máximo de 3 sustituyentes seleccionados entre alquilo C_1-C_4 (preferentemente metilo) (3 como máximo), alcoxi C_1-C_4 (preferentemente metoxi) (2 como máximo), cloro (2 como máximo), metilcarbonilo (1 como máximo) y $-SO_3M$ (1 como máximo);
10 de mayor preferencia, R_8 es R_{38} , es decir, metilfenilo o bien fenilo sin sustituir, siendo éste último particularmente preferido.

R_9 es preferentemente R_{29} , es decir, fenilo o monosulfofenilo.

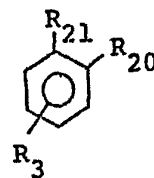
15 R_{10} es preferentemente R_{210} , es decir, metilo o -COOM, en particular metilo.

R_{11} es preferentemente hidroxilo.

Los compuestos preferidos de fórmula (a) son los que corresponden a las fórmulas (a_1) y (a_2)

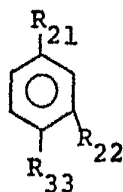


(a_1)

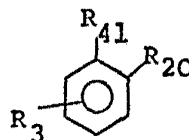


(a_2)

20 particularmente (a_{11}) y (a_{12})

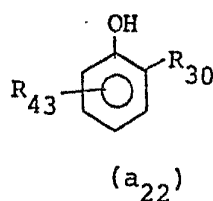
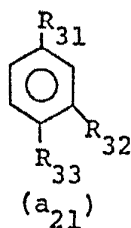


(a_{11})

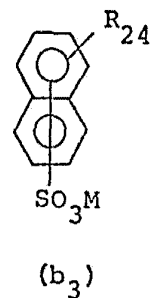
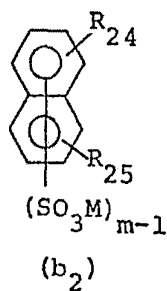
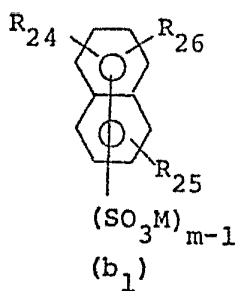


(a_{12})

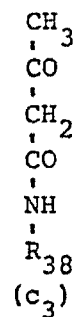
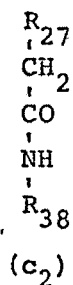
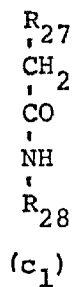
en especial (a₂₁) y (a₂₂)



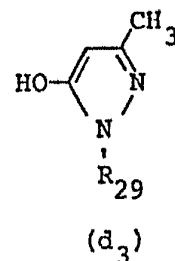
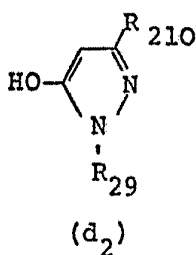
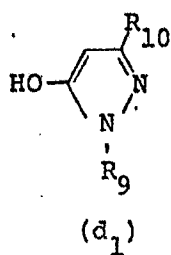
Compuestos preferidos de fórmula (b) son los de fórmula (b₁), en particular los de fórmula (b₂) y, en especial, los de fórmula (b₃),



Compuestos preferidos de fórmula (c) son los de fórmula (c₁), en particular los de fórmula (c₂) y, en especial, los de fórmula (c₃),



Compuestos preferidos de fórmula (d) son los de fórmula (d₁), en particular los de fórmula (d₂) y, en especial, los de fórmula (d₃).



En los compuestos de las fórmulas (f) y (g), los grupos alquilo y alcoxi contienen, de preferencia, de 1 a 4 átomos de carbono, en particular 1 o 2 átomos de carbono, excepto en el caso indicado más adelante. Cuando los citados grupos están sustituidos, ellos llevan, por ejemplo, átomos de halógeno o grupos -COOM, ciano, hidroxí, alcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o bien hidroxialcoxi que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. Cuando un grupo alcoxi está sustituido por un grupo hidroxí, alcoxi o hidroxialcoxi, aquél contiene ventajosamente dos o tres átomos de carbono. Los átomos de halógeno presentes en los compuestos de las fórmulas (f) y (g) son átomos de flúor, de cloro, de bromo o de iodo, de preferencia átomos de cloro.

Los sustituyentes R₁₃ a R₁₆ representan, de preferencia, un átomo de hidrógeno o de cloro, o un grupo metilo, metoxi o hidroxí, o bien, en el caso del sustituyente R₁₅, un grupo -O-CH₂-COOM. De preferencia, uno, por lo menos, de los sustituyentes R₁₃ y R₁₄ significa hidrógeno.

En los compuestos de fórmula (f), R₁₃ y R₁₄ significan, cada una, de preferencia un átomo de hidrógeno. En los compuestos de fórmula (g), R₁₅ significa preferentemente hidrógeno y R₁₆ significa preferentemente un grupo metilo o un grupo hidroxí que ocupa la posición meta con relación al grupo hidroxí ya indicado en la fórmula (g).

Como ejemplos de compuestos de fórmula (f), pueden citarse el ácido salicílico, el ácido m-cresótico, los ácidos 2,4- y 2,6-dihidroxí-benzoico y el ácido 4-cloro-2-hidroxí-benzoico y sus sales, de preferencia el ácido salicílico y sus sales.

Como compuestos de fórmula (g), puede citarse el fenol, la

resorcina, el o-cresol, el p-cresol, el o-cloro-fenol, el p-cloro-fenol, el 3-metoxi-fenol y el ácido 3-hidroxifenoxi-acético.

5 Cuando, para preparar los componentes de copulación (fg), se utiliza una mezcla de compuestos de fórmula (f) con compuestos de fórmula (g), esta mezcla contiene preferentemente, por lo menos, 50% de moléculas que corresponden a la fórmula (f), de preferencia un 80%, como mínimo. Sin embargo, de preferencia, se utiliza únicamente un compuesto de fórmula (f) o una mezcla de compuestos de fórmula (f), en particular el ácido salicílico solo. Según una variante particularmente preferida, la reacción se efectúa únicamente entre 10 el ácido salicílico y el formaldehído.

La relación molar entre el formaldehído y los compuestos de las fórmulas (f) y/o (g) es preferentemente inferior a 0,95:1, en particular entre 0,7:1 y 0,9:1.

15 Se puede preparar, si se desea, el formaldehído in situ, por ejemplo utilizando el paraformaldehído; la cantidad del agente susceptible de liberar el formaldehído a utilizar debe calcularse de modo que la relación molar entre el formaldehído liberado y los compuestos de las fórmulas (f) y/o (g) sea tal como definida anteriormente. 20

Se efectúa ventajosamente la reacción del formaldehído con los compuestos de las fórmulas (f) y/o (g) en solución acuosa o en un medio orgánico inerte, eventualmente acuoso. Como medios orgánicos apropiados pueden citarse el ácido fórmico y el ácido acético. De preferencia, se opera en una solución acuosa. La temperatura de la reacción es generalmente elevada, comprendida preferentemente 25 entre 50 y 130°, en especial, cerca del punto de ebullición de la mezcla de la reacción, por ejemplo entre 90 y 130°. La reacción puede realizarse eventualmente bajo presión. Si se desea, se pueden 30 crear las condiciones ácidas necesarias para la reacción mediante adición de ácidos minerales. Sin embargo, al utilizar compuestos de las fórmulas (f) o (g) en la forma de ácidos libres, el medio de la reacción es lo suficientemente ácido. Al utilizar mezclas de compuestos de las fórmulas (f) y/o (g), y el uno de los constituyentes

de la mezcla es netamente más reactivo que los otros, conviene añadir progresivamente dicho compuesto más reactivo durante el curso de la reacción de condensación, ventajosamente disuelto en un disolvente inerte.

5 El producto de la reacción puede aislarse a continuación de acuerdo con métodos usuales. Dicho producto se constituye de una mezcla que contiene un amplio espectro de condensados oligomerosos y puede utilizarse tal cual, sin separación de los diferentes oligómeros.

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

Los productos obtenidos por reacción del formaldehído con el ácido salicílico o con las sales de éste, tienen, de preferencia, un valor Z comprendido entre 0,43 y 0,85, en particular, entre 0,5 y 0,7, estando la Z definida por la fórmula

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

en la que I (CH₂) significa la intensidad de la señal debida a los protones del metileno apareciendo entre 3,0 y 4,3 ppm, y I (aromático) significa la intensidad de la señal debida a los protones aromáticos apareciendo entre 6,3 y 8,2 ppm (espectro de resonancia magnética nuclear a 60 MHz en una mezcla de dimetilsulfóxido/D₂O).

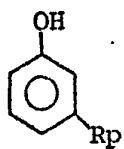
20 Se puede seguir el curso de la reacción por cromatografía; la reacción está finalizada cuando la mezcla de la reacción ha perdido el olor característico del formaldehído.

Los componentes de copulación (fg) preferidos son los (fg₁), es decir, los productos de la reacción, en condiciones ácidas, entre el formaldehído y el ácido salicílico o una de sus sales y, en caso dado, la resorcina o un cresol, siendo la relación molar entre el formaldehído y los otros compuestos comprendida entre 0,6:1 y 0,95:1, preferentemente entre 0,7:1 y 0,9:1, siendo, como mínimo, un 80% de estos otros compuestos el ácido salicílico o una de sus sales. Los componentes de copulación (fg) particular-

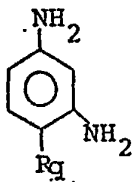
30

mente preferidos son los (fg₂), es decir, los productos obtenidos mediante reacción, en las condiciones anteriormente descritas, del formaldehído con el ácido salicílico solo o bien con una de sus sales.

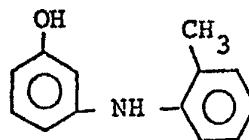
5 Componentes de copulación representativos de los que se derivan K₁ y K₂ son K₁"H y K₂"H, es decir, componentes de copulación (fg₁), de preferencia (fg₂), antes citados, o bien compuestos que corresponden a las fórmulas siguientes:



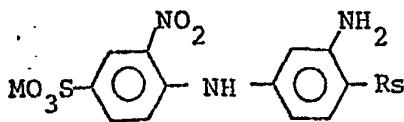
(a₃₁)



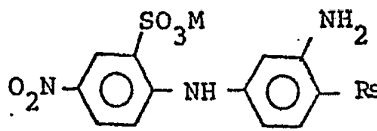
(a₃₂)



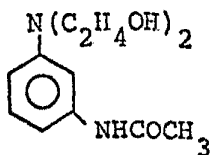
(a₃₃)



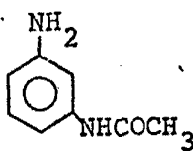
(a₃₄)



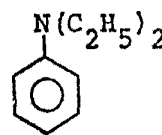
(a₃₅)



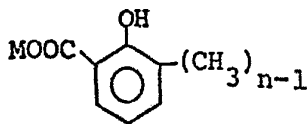
(a₃₆)



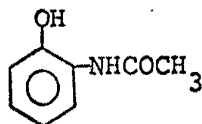
(a₃₇)



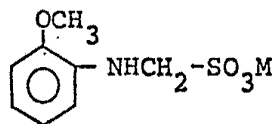
(a₃₈)



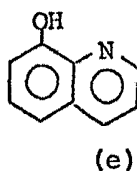
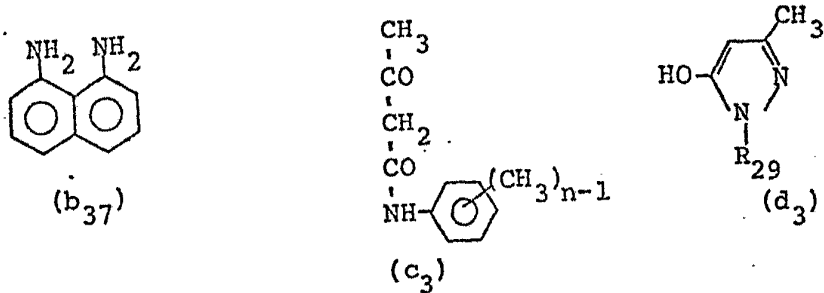
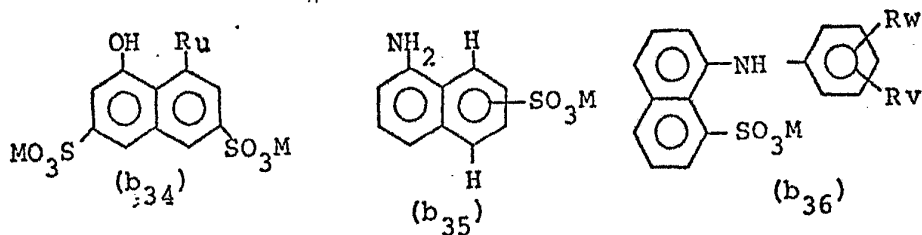
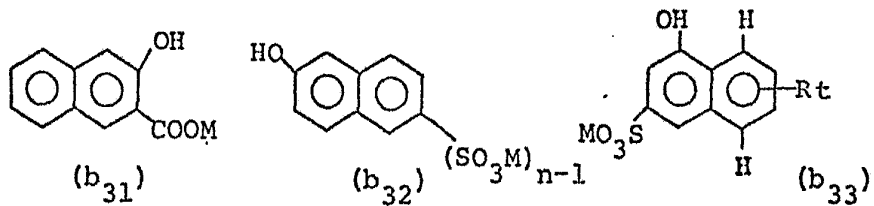
(a₃₉)



(a₄₀)



(a₄₁)



en las que Rp significa hidrógeno, -OH, -NH, N(C₂H₅)₂, -CH₃,
 -C₂H₅ o fenilamino sin sustituir,
 Rq significa hidrógeno, -CH₃ o -SO₃M,
 Rs significa hidrógeno o -CH₃,
 Rt significa -NH₂, -NHCOCH₃, fenilamino sin susti-
 tuir o -NH-CH₂-SO₃M,
 Ru significa -OH, -NH₂ o -NHCOCH₃,

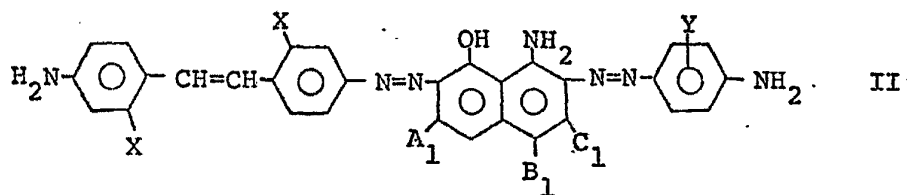
Rv significa hidrógeno, $-CH_3$ o $-OCH_3$,
 Rw significa $-CH_3$ o hidrógeno, preferentemente
 hidrógeno, y
 n es 1 ó 2

5 En los compuestos especialmente preferidos, proporcionados por la presente invención, los radicales K_1 y K_2 se derivan de componentes de copulación K_1'' y K_2'' , es decir, compuestos (a_{21}), (a_{22}), (b_3), (c_3), (d_3), (e) y (fg_1) y (fg_2), de mayor preferencia (fg_2), según definidos más arriba.

10 En general, pero dependiendo de la naturaleza de los radicales K_1 y K_2 , o sea del número de núcleos aromáticos en ellos contenidos, y de la presencia o ausencia de grupos carboxi, los compuestos de fórmula I contienen de 3 a 9 grupos sulfo, de preferencia 4 grupos sulfo, como mínimo.

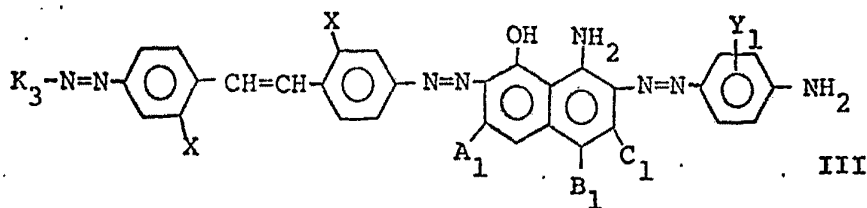
15 La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, caracterizado porque

a) se copula el producto de la diazotación de una diamina de fórmula II,



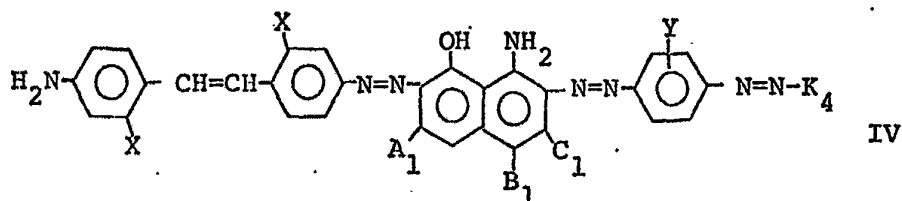
20 con un componente de copulación K_1-H y un componente de copulación K_2-H , en cualquier secuencia deseada,

b) se obtiene un compuesto de fórmula I, en el que K_1 está exenta de un grupo amino diazotable, mediante copulación del producto de diazotación de una amina de fórmula III,



en la que K_3 es el radical de un componente de copulación y está exenta de un grupo amino diazotable, con un componente de copulación K_2 -H, o

- 5 c) se obtiene un compuesto de fórmula I, en la que K_2 está exenta de un grupo amino diazotable, mediante copulación del producto de la diazotación de una amina de fórmula IV,



en la que K_4 es el radical de un componente de copulación y está exenta de un grupo amino diazotable con un componente de copulación K_1 -H.

- 10 Los procedimientos arriba indicados pueden realizarse de manera usual; el procedimiento a) es particularmente idóneo para la producción de compuestos solos de fórmula I, en los que K_1 y K_2 son idénticos, y para la producción de mezclas de compuestos en los que K_1 y K_2 son diferentes; los procedimientos b) y c) son particularmente apropiados para la preparación de compuestos solos, en los
- 15 que K_1 y K_2 son diferentes.

La copulación con un componente (fg) , (fg_1) o (fg_2) se lleva a cabo en un medio fuertemente alcalino, acuoso u orgánico/ acuoso, a un pH preferentemente de 10, en particular, a un pH de 12,

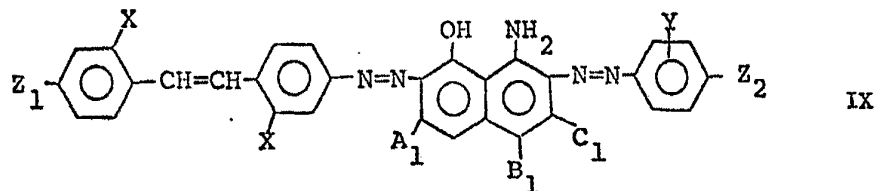
20 como mínimo. Se trabaja a temperaturas bajas, por ejemplo entre -10° y 30°C , de preferencia entre 0° y la temperatura ambiente. Como ejemplos de medios orgánicos pueden citarse, los alcoholes, las aminas terciarias alifáticas y las amidas.

25 Cuando se utiliza un componente de copulación (fg_1) o (fg_2) , la relación preferida entre el número de moléculas del ácido salicílico inicialmente utilizado en la reacción de condensación y el número de grupos del diazonio en los productos de diazotación a partir de los compuestos II a IV, es de 1:1 a 4:1, preferentemen-

te de 3:1.

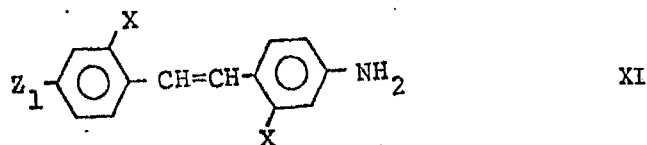
Los compuestos resultantes de fórmula I pueden aislarse y purificarse de modo usual.

5 Los compuestos de fórmula II pueden obtenerse sometiendo un compuesto de fórmula IX,

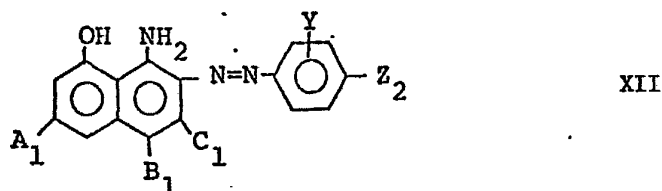


en la que Z_1 significa $-NO_2$ o un grupo acilamino, y Z_2 significa $-NH_2$, $-NO_2$ o un grupo acilamino, a condiciones de reducción, cuando Z_1 y/o Z_2 significa $-NO_2$, y/o a condiciones de deacilación, cuando Z_1 y/o Z_2 significa acilamino.

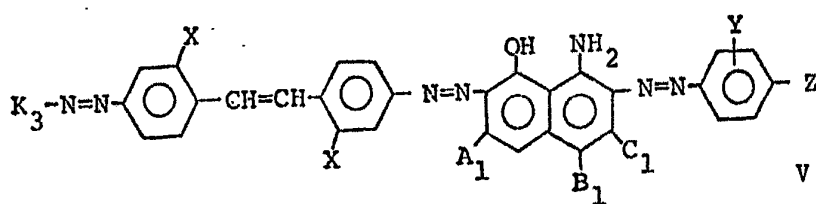
10 Los compuestos de fórmula IX pueden obtenerse mediante copulación del producto de la diazotación de una amina de fórmula XI,



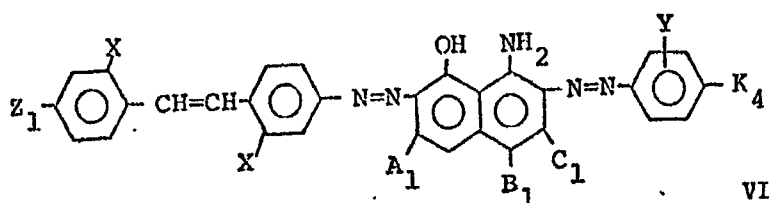
con un compuesto de fórmula XII,



15 Los compuestos de las fórmulas III y IV pueden obtenerse sometiendo, respectivamente, compuestos de las fórmulas V y VI,

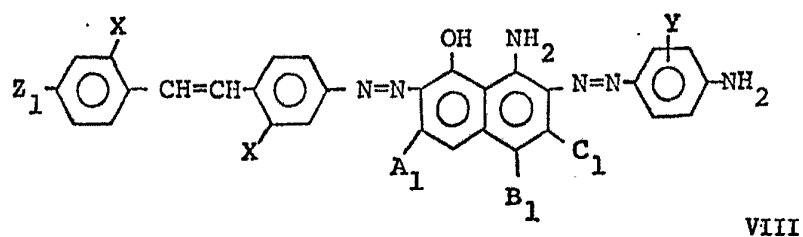
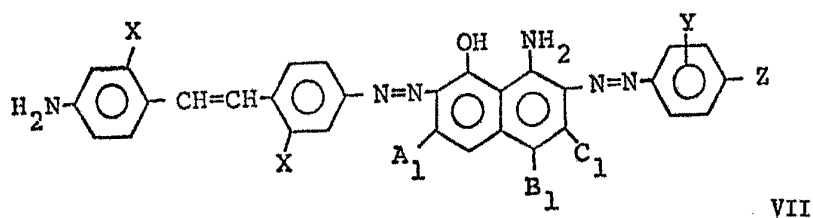


en la que Z es un grupo nitro o acilamino,



a condiciones de reducción, cuando Z o Z₁ significa nitro, o bien a condiciones de deacilación, cuando Z o Z₁ significa acilamino.

5 Los compuestos de las fórmulas V y VI pueden obtenerse mediante copulación, respectivamente, de compuestos diazoicos a partir de aminas de las fórmulas VII o VIII,



con un componente de copulación K₃-H o K₄-H, respectivamente.

Los compuestos de fórmula VII pueden obtenerse a partir

de compuestos correspondientes, en los que, en lugar del grupo amino terminal, se halla presente un grupo nitro o acilamino, mediante reducción o deacilación, respectivamente, de tal grupo nitro o acilamino, con el requisito de que cuando el citado grupo es nitro, el símbolo Z represente acilamino, y cuando dicho grupo es acilamino, el símbolo Z represente nitro. Las materias de partida utilizadas en el citado procedimiento, y los compuestos de fórmula VIII, caen, desde luego, bajo la fórmula IX.

Los compuestos de las fórmulas XI y XII son conocidos o pueden prepararse a partir de materias de partida disponibles mediante procedimientos análogos a los empleados para la obtención de compuestos conocidos.

Las reacciones antes indicadas se llevan a cabo de modo habitual, así, por ejemplo, la reducción de grupos nitro a grupos amino se efectúa utilizando sulfuro de sodio, como agente de reducción, y la deacilación de grupos acilamino a grupos amino se realiza en condiciones básicas. Los grupos acilo preferidos son los grupos formilo y acetilo, en particular los grupos acetilo.

Los compuestos de las fórmulas II, III, IV y VI forman también parte de la presente invención.

Los compuestos de las fórmulas III, IV, VI y, en especial los compuestos de fórmula I, son colorantes aniónicos apropiados para la tintura sobre sustratos textiles o no textiles teñibles con colorantes aniónicos. Como ejemplos de tales sustratos pueden citarse la celulosa natural y regenerada, la poliamida natural y sintética, el poliuretano, el polipropileno modificado por bases, el aluminio anodizado y el cuero. Los sustratos textiles pueden existir en cualquier forma convencional, por ejemplo como fibras, hilados, filamentos, géneros tejidos, géneros de punto, géneros no tejidos, o en forma de fieltro, de alfombra, de papel o de artículos.

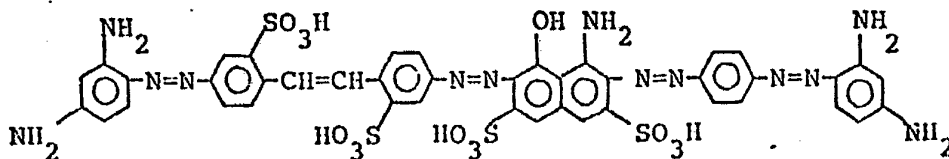
Las materias de fibra natural particularmente adecuadas son el algodón, la lana y la seda, y las materias de fibras sintéticas son el nylon y el polipropileno modificado por bases. Los colorantes obtenidos de acuerdo con la invención, en particular los compuestos de fórmula I, son especialmente apropiados para la tintura sobre

algodón y géneros de celulosa no tejidos, para la coloración de papel y, en particular, para la tintura sobre cuero. Los colorantes pueden aplicarse de modo convencional, según la naturaleza del sustrato a teñir, por ejemplo mediante el procedimiento de tintura por agotamiento o de tintura por fulardado, o por estampación. Los colorantes se utilizan en cantidades normalmente empleadas, por ejemplo hasta la saturación del sustrato. Se consiguen, según el procedimiento que se aplique, tinturas en un matiz azul oscuro, verde oscuro y negro intenso, con propiedades de solidez satisfactorias. Los colorantes son bien solubles en agua y muestran buena resistencia a los ácidos; dichos colorantes tienen una substantividad óptima, relativamente elevada y poseen un buen poder tintóreo en el teñido sobre cuero.

Los colorantes pueden aplicarse tales cuales o bien en la forma de una preparación tintórea, eventualmente en mezcla con otros colorantes.

Los Ejemplos siguientes tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente; las partes y los porcentajes en ellos indicados se entienden en peso y las temperaturas se dan en grados centígrados.

E J E M P L O 1



Se diazotan de manera habitual 138 partes de para-nitro-
 anilina con ácido clorhídrico y nitrito de sodio, y se efectúa la co-
 pulación a pH de 1-3 con 319 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-nafta-
 leno-3,6-disulfónico. El compuesto diazoico derivado de 400 partes de
 5 ácido 4-amino-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico se copula, a pH de
 9,5, con el compuesto monoazoico arriba obtenido. El compuesto dinitro-
 disazoico obtenido de este modo, se reduce en la mezcla de reacción,
 a 40°, con una solución de 234 partes de sulfuro de sodio en agua. Se
 10 separa el colorante pulverizándolo en sal común y ajustando el pH a
 1,5. El colorante obtenido se mezcla con ácido clorhídrico diluido y
 se lo tetrazota mediante adición por gotas de 140 partes de una solu-
 ción de nitrito de sodio. Al colorante tetrazotado se le añaden 216
 partes de 1,3-diaminobenceno, disuelto en agua, y se copula a un pH
 15 de 5 - 10. Se precipita el colorante obtenido con ácido. El coloran-
 te, en forma de un polvo oscuro, tiñe cuero, papel, poliamidas na-
 turales y sintéticas, así como algodón en matices negros intensos.

Si, en lugar de para-nitroanilina, se utiliza 2-cloro-4-
 nitroanilina o 2-sulfo-4-nitroanilina, se obtienen colorantes ne-
 gros que poseen propiedades similares a las arriba indicadas. Si, en
 20 lugar de 1,3-diamino-benceno, se utiliza 1-amino-3-hidroxi-benceno
 o 3-hidroxi-2'-metil-difenilamina, se obtiene un colorante negro con
 propiedades similares. Si, en lugar de 1,3-diaminobenceno, se utili-
 za 1,3-diamino-4-sulfobenceno, se obtiene un colorante fácilmente
 25 soluble que posee las mismas propiedades que los colorantes arriba
 indicados.

E J E M P L O X (producción del componente de copulación (fg))

Se hierven al reflujo por espacio de 10 horas 276 partes de ácido salicílico; 100 partes de una solución al 20% de hidróxido de sodio y 42 partes de paraformaldehído. Se disuelve la fusión viscosa resultante, que ya no tiene olor a formaldehído, con 2000 partes de una solución al 3% de hidróxido de sodio. Se añaden rápidamente, a 25° y con buena agitación, 300 partes de ácido clorhídrico al 30%. El producto de la condensación, en forma de un precipitado blanco, se filtra con succión, se lava tres veces con agua, se seca a 100° en vacío y luego se moltura para dar un polvo.

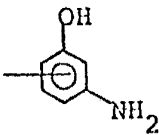
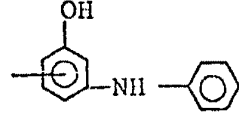
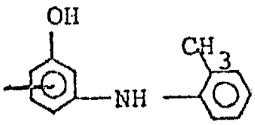
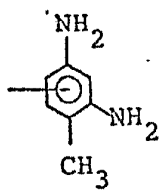
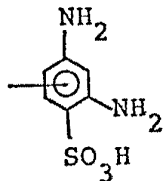
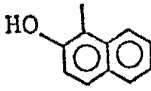
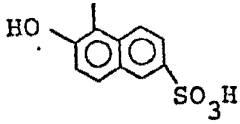
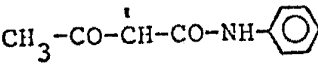
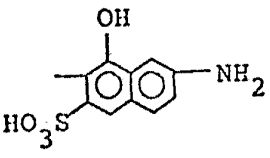
Rendimiento: 280 partes de un polvo blanco con un índice de ácido de 160.

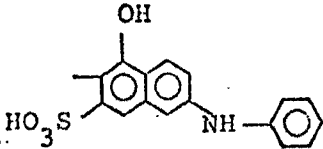
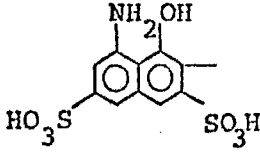
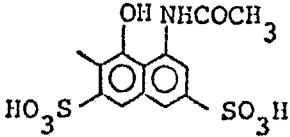
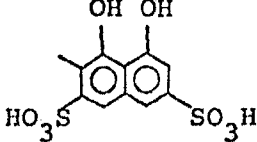
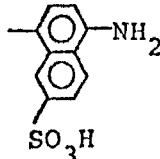
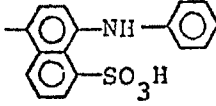
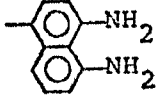
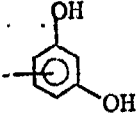
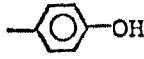
En la Tabla 1 más adelante se da la estructura de éstos y de otros colorantes que pueden prepararse de modo similar al descrito en el Ejemplo 1. Dichos colorantes son obtenidos en la forma de ácido libre y corresponden a la fórmula I, en la que

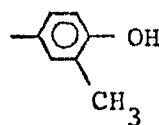
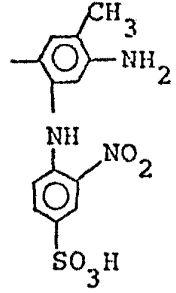
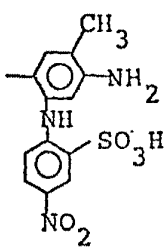
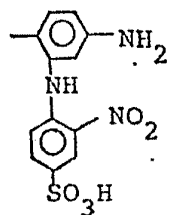
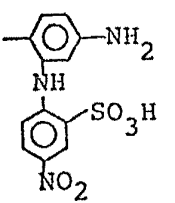
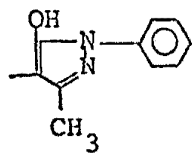
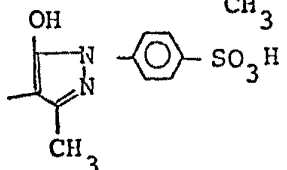
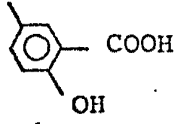
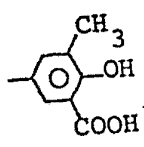
las X, A₁ y C₁ significan sulfo,
B₁ significa hidrógeno, e
Y K₁ y K₂ tienen las definiciones dadas en las correspondientes columnas, y
M significa hidrógeno.

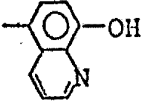
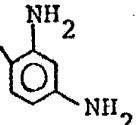
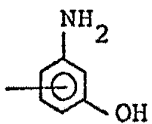
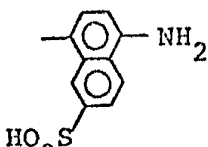
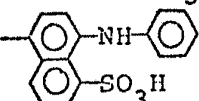
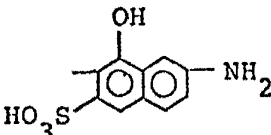
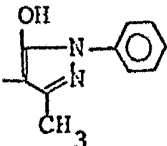
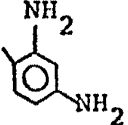
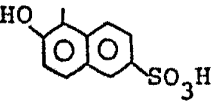
La Y se halla en la posición meta con relación al grupo K₂-azoico.

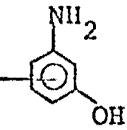
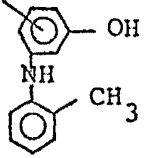
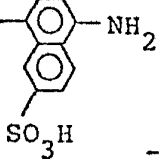
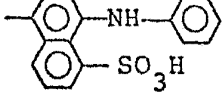
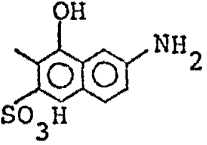
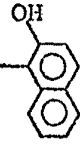
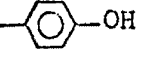
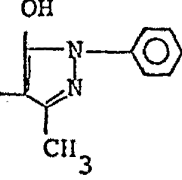
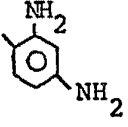
T A B L A 1

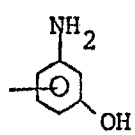
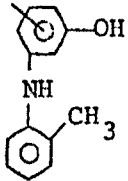
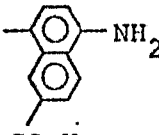
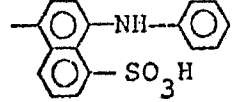
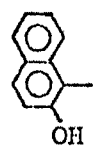
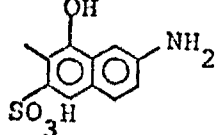
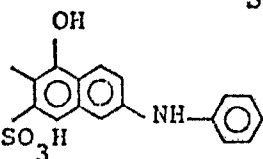
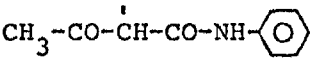

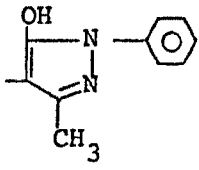
Ej. N ^o .	Y	$-K_1 = -K_2$	Matiz de las tinturas sobre cuero
2	-H		negro
3	-H		negro
4	-H		negro
5	-H		negro
6	-H		negro
7	-H		azul
8	-H		azul
9	-H		verde
10	-H		azul

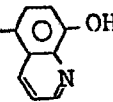
Ej. N°.	Y	-K ₁ = -K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
11	-H		azul
12	-H		azul
13	-H		azul
14	-H		azul
15	-H		azul
16	-H		azul
17	-H		azul
18	-H		verde oscuro
19	-H		verde

Ej. N°.	Y	-K ₁ = -K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
20	-H		verde
21	-H		verde
22	-H		verde oscuro
23	-H		verde
24	-H		verde oscuro
25	-H		verde oscuro
26	-H		verde
27	-H		verde
28	-H		verde

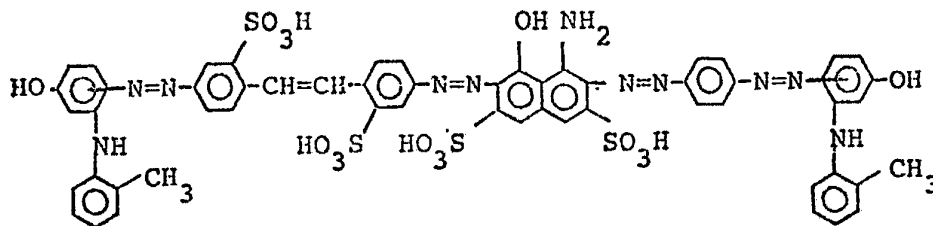
Ej. N°.	Y	-K ₁ = -K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
29	-H	<p>Producto del Ejemplo X, arriba indicado, utilizado en una cantidad correspondiente a 1 molécula de ácido salicílico originalmente condensado por grupo diazonio</p>	verde
30	-H		negro
31	-SO ₃ H		negro
32	-SO ₃ H		negro
33	-SO ₃ H		azul
34	-SO ₃ H		azul
35	-SO ₃ H		azul
36	-SO ₃ H	$\text{CH}_3-\text{CO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	verde
37	-SO ₃ H		verde
38	-Cl		negro
39	-Cl		azul
40	-SO ₃ H	do.	azul

Ej. N°.	Y	-K ₁ = -K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
41	-Cl		negro
42	-Cl		negro
43	-Cl		azul
44	-Cl		azul
45	-Cl		azul
46	-Cl		azul
47	-Cl	$\text{CH}_3-\text{CO}-\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	verde
48	-Cl		verde
49	-Cl		verde
50	-Cl	idéntico con el indicado en el Ejemplo 29	verde oscuro
51	-OCH ₃		negro

Ej. N ^o .	Y	$-K_1 = -K_2$	Matiz de las tinturas sobre cuero
52	-OCH ₃		negro
53	-OCH ₃		negro
54	-OCH ₃		azul
55	-OCH ₃		azul
56	-OCH ₃		azul
57	-OCH ₃		azul
58	-OCH ₃		azul
59	-OCH ₃		verde
60	-OCH ₃		verde
61	-OCH ₃		verde

Ej. N°.	Y	$-K_1 = -K_2$	Matiz de las tinturas sobre cuero
62	-OCH ₃	igual que el compuesto indicado en el Ejemplo 29	verde oscuro
63	-OCH ₃		negro
64	-H	Producto del Ejemplo X arriba descrito, utilizado en una cantidad correspondiente a 1 molécula de ácido salicílico originalmente condensado por grupo diazonio	verde oscuro
65	-Cl	do.	do.
66	-OCH ₃	do.	do.
67	-SO ₃ H	do.	do.

E J E M P L O 68



Se diazotan de manera usual 138 partes de para-nitroanilina con ácido clorhídrico y nitrito de sodio y se copulan a pH de 1 - 3 con 319 partes de ácido 1-amino-8-hidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico. El compuesto tetrazoico a partir de 370 partes de ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico se copula en un lado, a pH de 5 - 10, con el compuesto monoazoico arriba obtenido. Después de la copulación, al compuesto diazotado, obtenido de este modo, se le añaden 199 partes de 3-hidroxi-2'-metil-difenilamina disuelta en agua, así como sosa

cáustica, y se finaliza la copulación a pH de 10. El compuesto nitro-
triazóico obtenido se reduce en la mezcla de reacción, a 40°, con
una solución de 117 partes de sulfuro de sodio en agua. Se separa el
colorante pulverizándolo en sal común y ajustando el pH a 1,5. El
5 colorante obtenido de este modo se mezcla con ácido clorhídrico di-
luido y se lo diazota mediante adición por gotas de 70 partes de una
solución de nitrito de sodio. Al colorante diazotado se le añaden
199 partes de 3-hidroxi-2'-metildifenilamina disuelta en agua, así
como sosa cáustica y se copula a pH de 10.

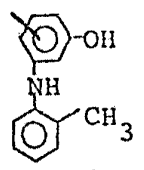
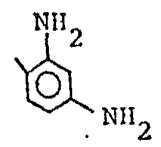
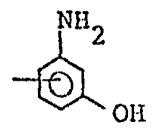
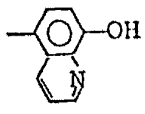
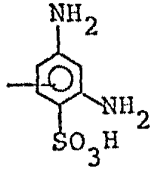
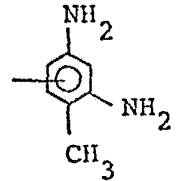
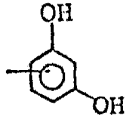
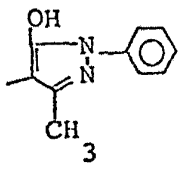
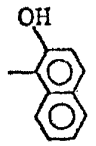
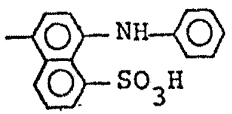
10 El colorante así obtenido se precipita con ácido. Obte-
nido en forma de un polvo blanco, el colorante tiñe cuero, papel,
poliamidas naturales y sintéticas y algodón en matices negros inten-
sos.

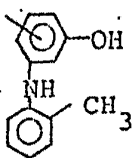
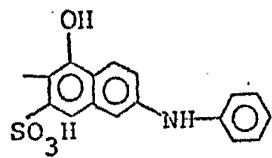
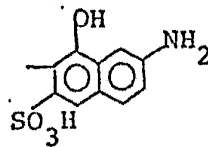
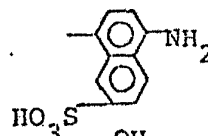
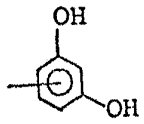
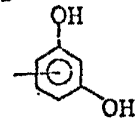
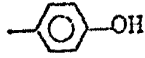
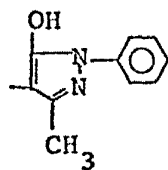
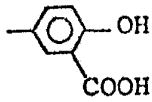
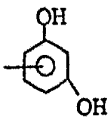
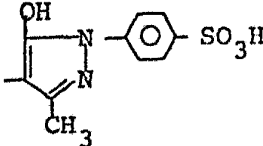
15 Si, en lugar de para-nitroanilina, se utiliza 2-cloro-4-
nitroanilina, 2-sulfo-4-nitroanilina o 2-metoxi-4-nitroanilina,
se consiguen colorantes con propiedades idénticas a las indicadas
más arriba.

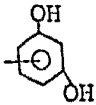
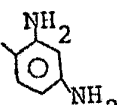
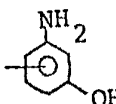
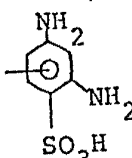
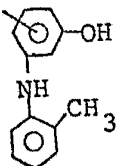
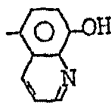
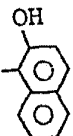
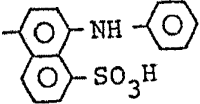
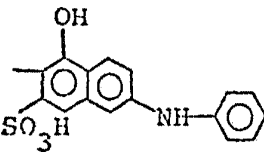
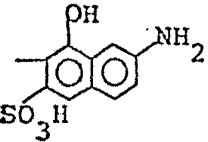
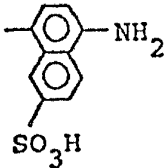
20 En la siguiente Tabla 2, se da la estructura de ulteriores
colorantes que pueden producirse de manera similar a la descrita
anteriormente en el Ejemplo 68. Dichos colorantes, obtenidos en for-
ma de ácido libre, corresponden a la fórmula I, en la que las X,

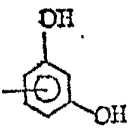
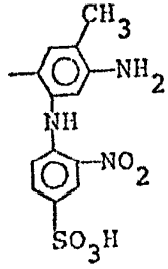
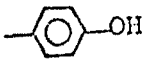
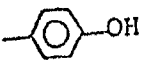
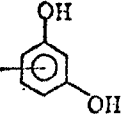
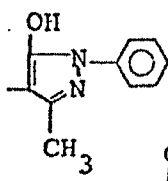
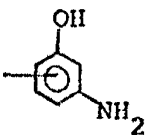
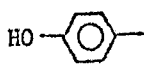
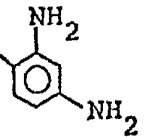
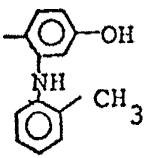
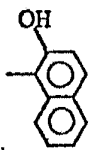
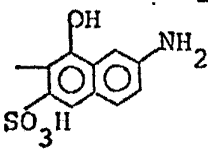
25 las X, A₁ y C₁ significan sulfo,
B₁ significa hidrógeno, e
Y, K₁ y K₂ son tales como definidas en las
correspondientes columnas, y
M significa hidrógeno

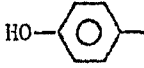
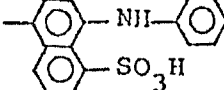
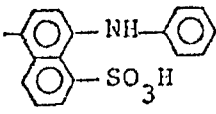
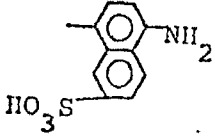
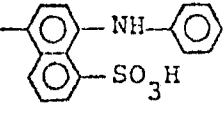
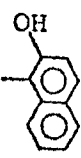
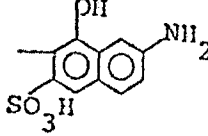
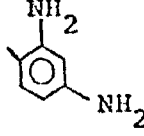
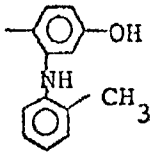
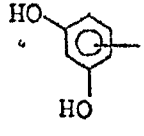
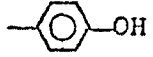
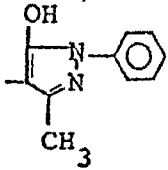
T A B L A 2

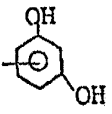
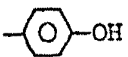
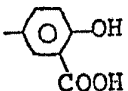
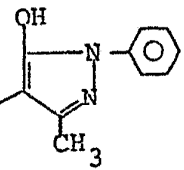
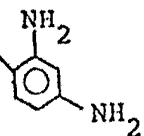
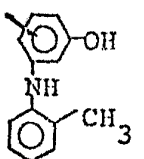
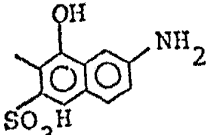
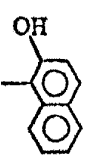
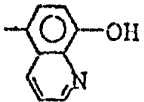
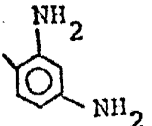
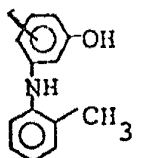
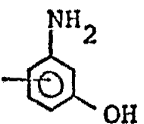
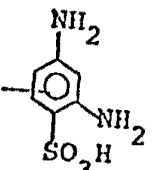
Ej. N°.	-Y	-K ₁	-K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
69	-H			negro
70	-H	do.		do.
71	-H	do.		do.
72	-H	do.		do.
73	-H	do.		do.
74	-H	do.		do.
75	-H	do.		do.
76	-H	do.	$\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_5$	do.
77	-H	do.		negro-azul
78	-H	do.		do.

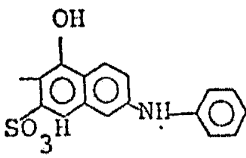
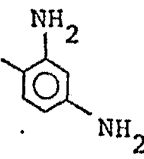
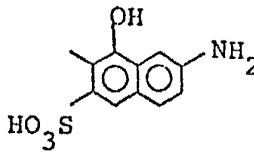
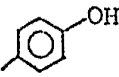
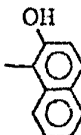
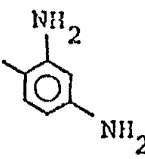
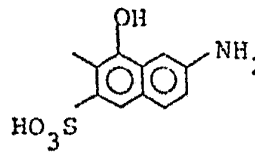
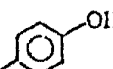
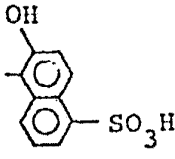
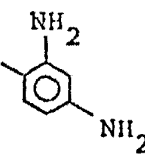
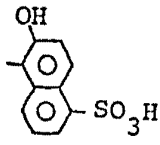
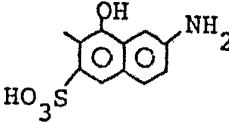
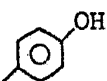
Ej. N°.	-Y	-K ₁	-K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
79	-H			negro-azul
80	-H	do.		do.
81	-H	do.		do.
82	-H			verde
83	-H	do.		do.
84	-H	do.	$\text{CH}_3-\text{CO}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	do.
85	-H	do.		do.
86	-H	do.		do.
87	-H			do.
88	-H	do.	idéntico al indicado en el Ejemplo 29	do.

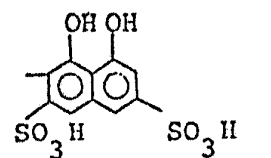
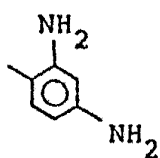
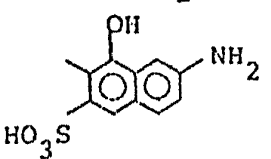
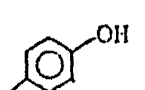
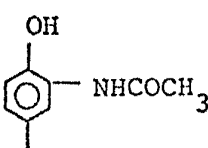
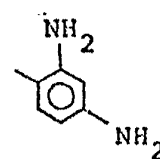
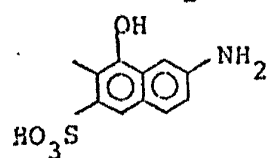
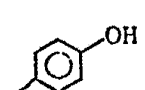
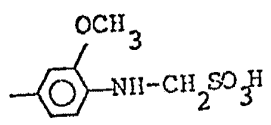
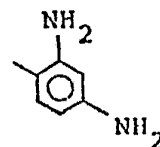
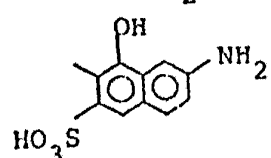
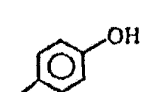
Ej. N°.	-Y	-K ₁	-K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
89	-H			negro
90	-H	do.		do.
91	-H	do.		do.
92	-H	do.		do.
93	-H	do.		do.
94	-H	do.		do.
95	-H	do.		do.
96	-H	do.	idéntico al indicado en el Ejemplo 29	do.
97	-H	do.		do.
98	-H	do.		do.
99	-H	do.		verde oscuro

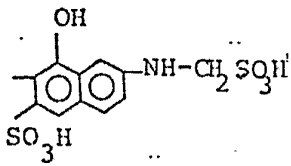
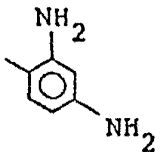
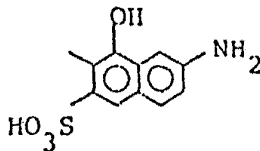
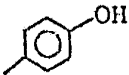
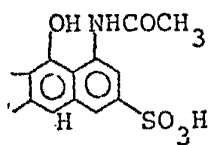
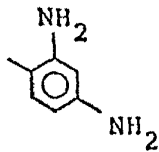
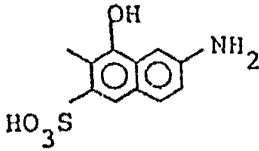
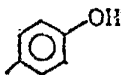
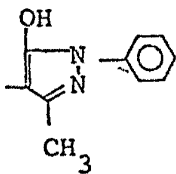
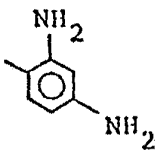
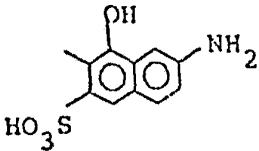
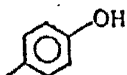
Ej. N°.	-Y	-K ₁	-K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
100	-H			verde oscuro
101	-H			verde
102	-H	do.		do.
103	-H	do.	$\text{CH}_3-\text{CO}-\overset{\text{!}}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	do.
104	-H	do.		do.
105	-H	do.		negro-verde
106	-H			negro
107	-H	do.		do.
108	-H	do.		do.
109	-H	do.		do.

Ej. N°.	-Y	-K ₁	-K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
110	-H			negro
111	-H			azul
112	-H			do.
113	-H	do.		do.
114	-H	do.		negro-azul
115	-H	do.		negro-azul
116	-H	do.		negro
117	-H	do.		negro
118	-H	do.	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	negro
119	-H	do.		negro
120	-H	idéntico al del Ejemplo 29	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$	verde

Ej. N°.	-Y	-K ₁	-K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
121	-H	idéntico al indicado en el Ejemplo 29		verde
122	-H	do.		do.
123	-H	do.		do.
124	-H	do.		do.
125	-H	do.		negro
126	-H	do.		do.
127	-H	do.		do.
128	-H	do.		do.
129				do.
130	-H	do.		do.
131	-H	do.		do.
132	-H	do.		do.

Ej. N°.	-Y	-K ₁	-K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
133	-H			negro-azul
134	-H	do.		azul
135	-H	do.		negro
136	-H			negro-azul
137	-H	do.		azul
138	-H	do.		negro
139	-H			negro-azul
140	-H			azul
141	-H	do.		negro

Ej. N°.	-Y	-K ₁	-K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
142	-H			negro-azul
143	-H	do.		azul
144	-H	do.		negro
145	-H			negro-azul
146	-H	do.		azul
147	-H	do.		negro
148	-H			negro-azul
149	-H	do.		azul
150	-H	do.		negro

Ej. N ^o	Y	-K ₁	-K ₂	Matiz de las tinturas sobre cuero
151	-H			negro-azul
152	-H	do.		azul
153	-H	do.		negro
154	-H			negro-azul
155	-H	do.		azul
156	-H	do.		negro
157	-H			negro-azul
158	-H	do.		azul
159	-H	do.		negro

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 batanado se compone de 250 partes de agua a 55° y de 1 parte del colorante descrito en el Ejemplo 1. A 5 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 negro. 10

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 2 partes de amoníaco. A continuación se tiñe el cuero afelpado por batanado durante 1 hora y media a 55°, en un baño nuevo 15 que se compone de 500 partes de agua, de 2 partes de amoníaco y una solución de 10 partes del colorante disuelto que figura 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 20 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 negro intenso.

EJEMPLO DE TINTURA C

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 1.000 partes de agua a 55°, de 10 partes del colorante producido según el Ejemplo 1 y de 1,5 parte de una emulsión aniónica a base de aceite de ballena. Continuando el 30 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 negro intenso.

EJEMPLO DE TINTURA D

5 Se prepara una solución mezclando 20 partes del colorante producido de acuerdo con el Ejemplo 1 con 847 partes de agua, 150 partes de etileno-glicol y 3 partes de ácido fórmico al 85%. La solución así obtenida se aplica a la cara flor de un cuero "rindbox" obtenido por curtición combinada. La solución se aplica por uno de
10 los procesos usuales, sea por aplicación de pistola, con felpa o en máquina de cortina. El secado y el acabado del cuero se efectúa en condiciones suaves. Se obtiene un teñido en matiz negro intenso con muy buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO DE TINTURA E

15 Se introducen 260 cc de agua a 50° - 60° en un vaso de tintura con una capacidad de 500 cc, colocado en un baño María calentable. A continuación 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 a partir de 0,25 g del colorante producido
20 según el Ejemplo 1 con 2 cc de agua fría con buena agitación, y luego se añaden 30 cc de agua caliente a 50° - 60° para disolver el colorante. Se añade la solución de colorante al baño tintóreo antes preparado, y en el baño se introducen 10 g de un género de algodón al cual se mantiene en constante movimiento. Se incrementa la temperatura del baño tintóreo a 85° - 90° por espacio de 30 minutos y se
25 continúa tiñendo a esta temperatura durante 60 minutos. Después de recoger el material teñido, éste se escurre con el fin de eliminar cualquier solución tintórea restante, luego se enjuaga con agua fría durante 5 a 10 minutos y, finalmente, se seca a 60° - 70°.

30 EJEMPLO DE COLORACION DE PAPEL F

a) Se molturan en una pila holandesa 100 partes de

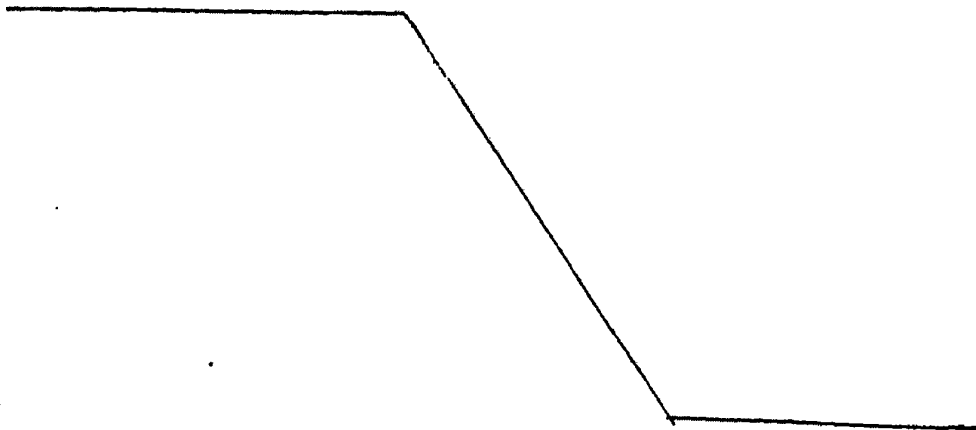
celulosa sulfítica químicamente blanqueada (a partir de coníferas o de árboles de fronda) con 2,000 partes de agua. A la suspensión se le añaden, sea en forma de polvo o de solución, 4 partes del colorante producido de acuerdo con el Ejemplo 1. Después de seguir mezclando durante 15 minutos, se encola la pasta y se procede a la fijación. El papel preparado a partir de dicha pasta tiene un matiz negro intenso; el teñido posee buenas propiedades de solidez al mojado y a la luz.

b) Se molturan en una pila holandesa 70 partes de celulosa sulfítica químicamente blanqueada (de madera de coníferas) y 30 partes de pasta al sulfito químicamente blanqueada (de madera de abedul) junto con 2.000 partes de agua. Sobre dicha pasta se rocía una solución de 0,4 parte del colorante preparado según el Ejemplo 1. Después de seguir mezclando durante otros 20 minutos, se convierte la pasta en papel coloreado en un matiz gris. El papel así preparado presenta buenas propiedades de solidez.

Si, en lugar del colorante del Ejemplo 1 indicado en los Ejemplos de tintura A - F, se emplea una cantidad equivalente de uno de los colorantes que figuran en los Ejemplos 2 a 159, se obtienen teñidos que presentan propiedades de solidez similares.

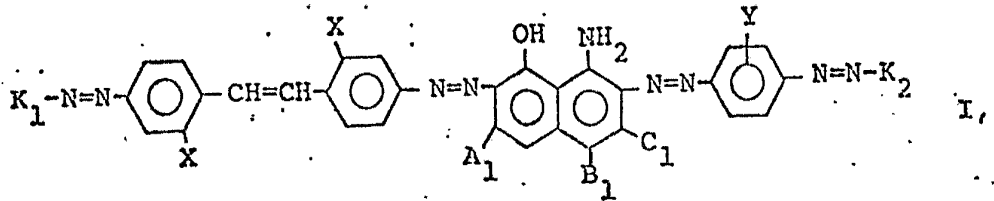
De acuerdo con los Ejemplos de tintura arriba indicados, se mezclan los colorantes con carbonato de sodio antes de su aplicación.

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



REIVINDICACION

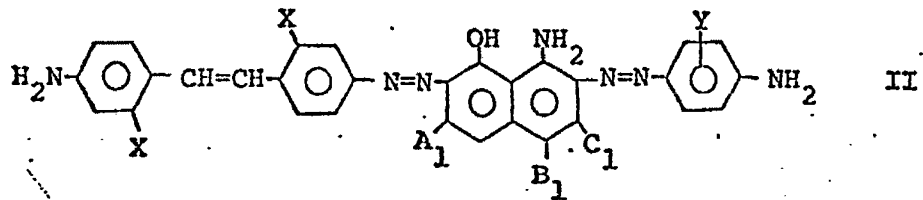
1. Un procedimiento para la producción de colorantes aniónicos de fórmula I,



5 en la que las X son idénticas y significan hidrógeno o $-SO_3M$,
 Y significa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi
 C_1-C_4 , hidroxilo, halógeno, $-COOM$ o $-SO_3M$,
 las K_1 y K_2 son idénticas o diferentes y significan, cada
 una, radicales de un componente de copulación,
 o bien A_1 significa $-SO_3M$ y una de B_1 y C_1 significa
 10 $-SO_3M$, siendo la otra hidrógeno,
 o bien A_1 y C_1 significan, cada una, hidrógeno y B_1 significa
 $-SO_3M$, y
 M significa hidrógeno o un catión no cromofórico,

caracterizándose el procedimiento por el hecho de que

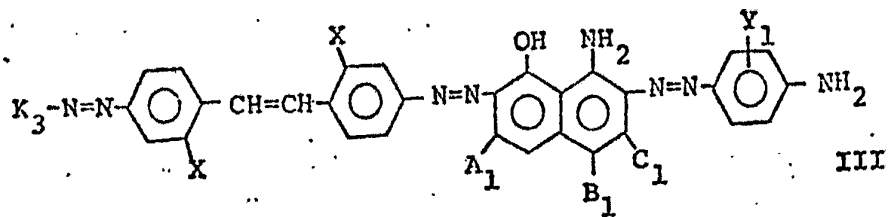
15 a) se copula el producto de la diazotación de una diamina de fórmula II,



con un componente de copulación K_1-H y un componente de copulación K_2-H , en cualquier secuencia deseada,

b) se obtiene un compuesto de fórmula I, en el que K_1 está

exenta de un grupo amino diazotable, mediante copulación del producto de la diazotación de una amina de fórmula III,

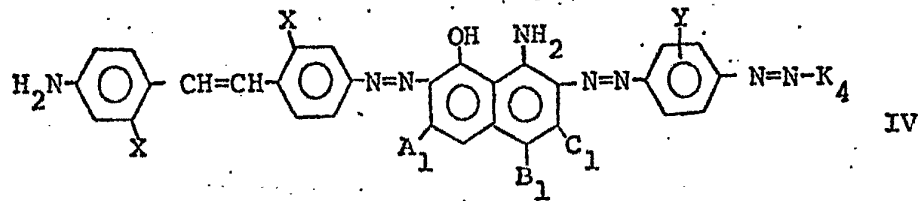


en la que K_3 significa el radical de un componente de copulación y está exenta de un grupo amino diazotable,

5

con un componente de copulación K_2-H , o

c) se obtiene un compuesto de fórmula I, en la que K_2 está exenta de un grupo amino diazotable, mediante copulación del producto de la diazotación de una amina de fórmula IV,



10

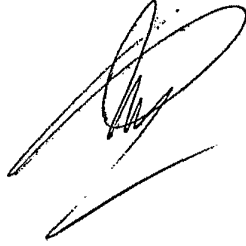
en la que K_4 significa el radical de un componente de copulación y está exenta de un grupo amino diazotable,

con un componente de copulación K_1-H .

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 ANIONICOS.

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

Madrid, 3 septiembre 1.976
BERNARDO UNGRIA
P.P.



5

10

15

20

25