



ESPAÑA

20 JUL. 1978

Concedido el registro de acuerdo con los datos que figuran en la presentación de descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

(19) ES	(21) NUMERO	(20) A1
(22)	461.298	
	FECHA DE PRESENTACION	
	2.8.1977	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
76 23725	3.8.1976	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B/D06P	

(24) TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES TRIAZOICOS.

(71) SOLICITANTE (ES)

PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

25, Boulevard de l'Amiral Bruix - 75116 PARIS - Francia -

(72) INVENTOR (ES)

Alain Aurozo y André Sailer, ambos de nacionalidad francesa.

(73) TITULAR (ES)

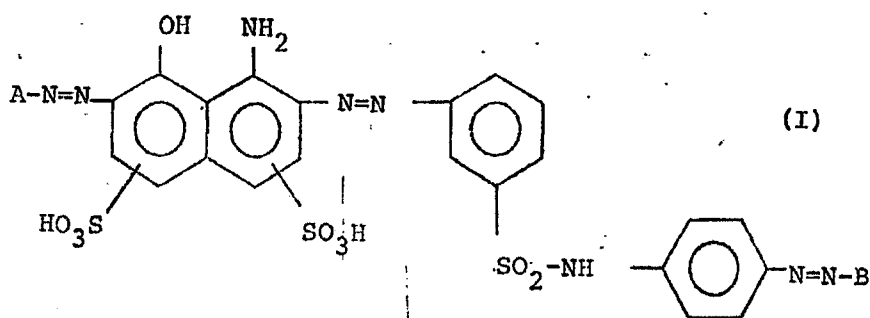
(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención, realizada en los servicios de la firma  
solicitante, tiene por objeto nuevos colorantes triazoicos,  
solubles en agua, utilizables para el teñido de fibras anima  
les, especialmente seda y cueros.

5 Es raro encontrar colorantes que posean buena afinidad  
para las diferentes clases de cuero, cualquiera que sea la  
forma de curtido anteriormente utilizada y que den sobre es-  
tos diversos soportes una estricta conformidad de matices de  
las tinturas.

10 Ahora se ha encontrado que esta propiedad la poseen los  
colorantes de fórmula general:



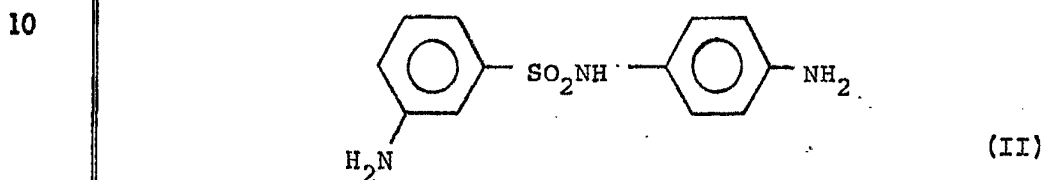
20 donde A representa el resto de una amina bencénica primaria  
diazotable y B representa el resto de un copulante de la  
serie pirazolónica o acetoacética.

25 Los colorantes de fórmula (I) que presentan igualmen-  
te excelente estabilidad y solidez a los ácidos, tiñen los  
cueros en tonalidades azules o verdes, vivas, bien unidas y  
sólidas a la luz, al lavado y a la limpieza en seco.

30 Además, se ha observado que los colorantes de fórmu-  
la (I), derivados de la 3,4'-diamino-bencenosulfanilida,  
poseen propiedades superiores a las de los colorantes simi-  
lares derivados de la 4,4'-diamino-bencenosulfanilida, des-  
critos en la solicitud de patente francesa nº 74/01096 pre-

1 sentada el 14 de Enero de 1974. Esta superioridad es tanto  
más sorprendente cuanto que es notorio que las diaminas más  
utilizadas para obtener colorantes útiles son simétricas.

5 Los colorantes de fórmula (I) pueden ser preparados  
por métodos conocidos por copulación de un mol de la sal mo-  
nosódica de un ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-disulfónico  
con el derivado bis-diazoico de un mol de 3,4'-diaminobence-  
nosulfanilida de fórmula:



15 y después copulación del compuesto monoazo-diazoico así ob-  
tenido con el derivado diazoico de un mol de una amina ben-  
cénica primaria A-NH<sub>2</sub> y finalmente copulación del compuesto  
disazo-diazoico así obtenido con un mol de un copulante B-H.

20 Como ejemplos de aminas bencénicas primarias diazota-  
bles A-NH<sub>2</sub>, podemos citar la anilina y sus derivados nitra-  
dos, clorados, metilados, metoxilados y/o sulfonados.

Como ejemplos de los copulantes BH, podemos citar:

25 - los derivados pirazolónicos y más especialmente la  
1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 4'-sulfo-1-fenil-3-metil-5-  
pirazolona y el ácido 4'-sulfo-1-fenil-5-pirazolon-3-carbo-  
xílico;

- los derivados acetoacéticos como acetilacetona, ace-  
toacetato de etilo, acetoacetanilida y sus derivados y en  
especial el ácido N-acetoacetilanilino-3-sulfónico.

30 Los ejemplos siguientes, donde las partes indicadas  
se dan en peso, ilustran la invención sin limitarla.

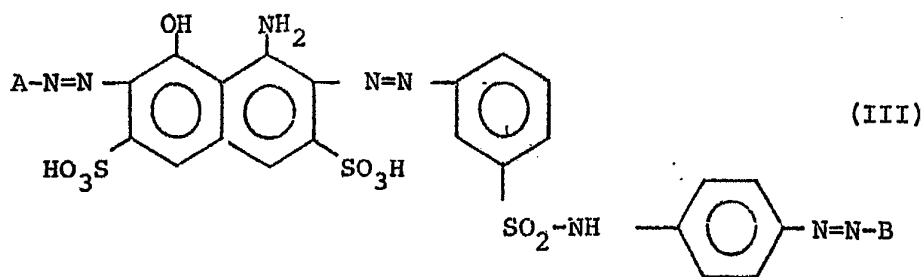
EJEMPLO 1

1 Se disuelven 26,3 partes de 3,4'-diamino-bencenosul-  
fanilida en 400 partes de agua con ayuda de 50 partes de  
una solución de ácido clorhídrico al 30 %. Se enfría hasta  
5 5°C, se agrega una solución de 14 partes de nitrito sódico  
en 28 partes de agua, se agita la mezcla durante 1 hora a  
5°C y después se destruye el ligero exceso de ácido nitroso  
por adición de un poco de ácido sulfámico. Después se añade  
a lo largo de 15 minutos, sin pasar de 10°C, una solución  
10 de 34,1 partes de la sal monosódica del ácido 1-amino-8-  
hidroxinaftalen-3,6-disulfónico en 200 partes de una solu-  
ción de hidróxido sódico al 7 %. A continuación se agrega  
a lo largo de media hora una solución acuosa al 20 % de car-  
bonato sódico para obtener un pH próximo a 3. Se deja reac-  
15 cionar hasta que la monocopulación ha terminado y después  
se añaden 60 partes de carbonato sódico. A continuación se  
añade a lo largo de 15 minutos una solución de la sal de  
diazonio obtenida por el método habitual a partir de 9,3 par-  
tes de anilina. Una vez terminada la copulación, se agrega  
20 rápidamente una solución de 17,7 partes de N-acetoacetyl-  
anilina en 100 partes de agua y 100 partes de una solución  
de hidróxido sódico al 7 %. Se mantiene bajo agitación a  
10°C durante 10 horas y después se aísla el colorante por  
25 los procedimientos habituales. Tíñe a los cueros de diversos  
curtidos con un matiz azul intenso.

La tabla dada a continuación resume otros ejemplos de  
colorantes triazoicos de la invención. Estos colorantes res-  
ponden a la fórmula (III) dada más adelante y se preparan  
operando como en el Ejemplo 1 pero sustituyendo las 9,3 par-

1 tes de anilina por una cantidad molar equivalente de la amina diazotable A-NH<sub>2</sub> mencionada en la segunda columna y las 17,7 partes de N-acetoacetil-anilina por una cantidad molar equivalente del copulante B-H indicado en la tercera columna.

5



10

TABLA

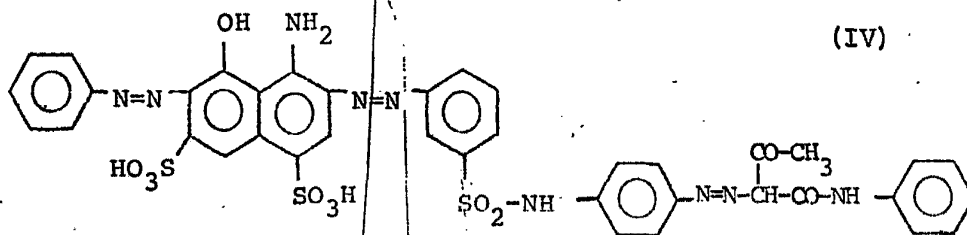
Ej.	Amina A-NH <sub>2</sub>	Copulante B-H	Tonalidad sobre el cuero
2	2-nitroanilina	acetoacetato de etilo	azul verdosa
15	3 id.	N-acetoacetil-anilina	verde azulada
	4 4-nitroanilina	acetilacetona	azul verdosa
	5 2-nitroanilina	id.	verde azulada
20	6 2,5-disulfoanilina	N-acetoacetil-anilina	azul verdosa
	7 id.	ácido N-acetoacetil-anilino-3-sulfónico	azul
	8 2-nitroanilina	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	verde amarillenta
25	9 4-nitroanilina	id.	id.
	10 2,5-disulfoanilina	id.	id.
	11 2-nitroanilina	4'-sulfo-1-fenil-3-metil-5-pirazolona	verde muy amarillenta
	12 4-nitroanilina	id.	verde intensa
30	13 2,5-disulfoanilina	id.	verde negrozco

TABLA (continuación)

Ej.	Amina A-NH <sub>2</sub>	Copulante B-H	Tonalidad sobre el cuero	
14	2-cloroanilina	4'-sulfo-1-fenil-3-metil-5-pirazolona	verde	
5	15	2,5-dicloroanilina	id.	verde amarillenta
	16	2-metil-5-nitroanilina	id.	id.
	17	2-sulfo-4-nitroanilina	id.	id.
10	18	4-sulfoanilina	id.	verde azulada
	19	2-metoxianilina	id.	verde intensa
	20	2,5-disulfoanilina	2'-cloro-5'-sulfo-1-fenil-3-metil-5-pirazolona	verde azulada
15	21	2-nitroanilina	ácido 3'-nitro-1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico	verde azulada
	22	id.	ácido 4'-sulfo-1-fenil-5-pirazolon-3-carboxílico	verde amarillenta.

EJEMPLO 23

Si en el Ejemplo 1 se sustituye el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico por el ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-4,6-disulfónico, se obtiene un colorante de propiedades similares que responde a la fórmula:



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

1

EJEMPLO 24

5

Se enjuagan, se neutralizan y después se enjuagan de nuevo 100 partes de un boxcalf puro cromo. A continuación se introduce en un sobador conteniendo una parte del colorante del Ejemplo 8 en 500 partes de agua a 60°C. Se adoba durante 45 minutos a 60°C y después se introduce un agente curtiente suspendido en 50 partes de agua mediante un dispersante. Se adoba durante 30 minutos más y después se somete a los tratamientos habituales.

10

El boxcalf se tiñe uniformemente con una tonalidad verde, sólida a las pruebas habituales.

EJEMPLO 25

15

Se remojan en presencia de un poco de amoníaco 100 partes de una piel de terciopelo puro cromo y después se introduce en un sobador que contiene una solución de 10 partes del colorante del Ejemplo 8 en 2000 partes de agua a 60°C. Se adoba durante 1 hora a 60°C y después se introducen 5 partes de una solución de ácido fórmico al 85 %. Se adoba durante 30 minutos más, se enjuaga, se seca y se somete a los tratamientos habituales. Se obtiene un cuero teñido uniformemente y en profundidad de una tonalidad verde, sólida a las pruebas habituales e igual a la del boxcalf del Ejemplo 24.

20

EJEMPLO 26

25

Se remojan en presencia de un poco de amoníaco 100 partes de una piel curtida al cromo y recurtida mediante un tannino sintético o vegetal. A continuación se introduce en un sobador que contiene 6 partes del colorante del Ejemplo 8 en 2000 partes de agua a 60°C. Se adoba durante 1 hora a 60°C y después se introducen 3 partes de una solución de ácido fórmico al 85 %. Se adoba durante 30 minutos más a 60°C, se

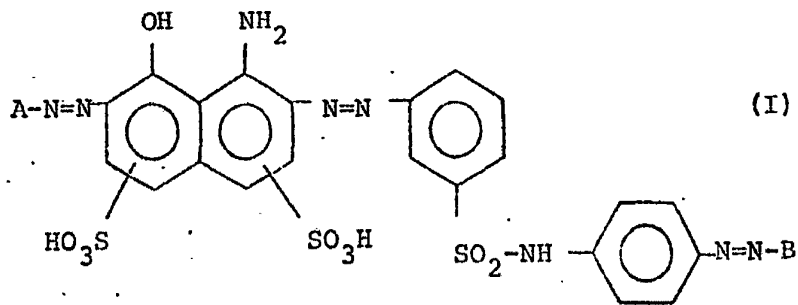
30

1 enjuaga y se seca. Se obtiene una piel teñida uniformemen-  
te en la misma tonalidad verde, sólida a las pruebas habi-  
tuales, que el boxcalf del Ejemplo 24 y el terciopelo del  
Ejemplo 25.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de coloran-  
tes triazoicos, de fórmula general:



15 donde A representa el resto de una amina bencénica prima-  
ria diazotable y B representa el resto de un copulante de  
la serie pirazolónica o acetoacética, que consiste en co-  
pular el derivado bis-diazoico de un mol de 3,4'-diamino-  
20 bencenosulfanilida con un mol de la sal monosódica de un -  
ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-disulfónico, después copu-  
lar el compuesto monoazo-diazoico así obtenido con el monoa-  
zo-diazoico así obtenido con el derivado diazoico de un mol  
de una amina primaria bencénica A-NH<sub>2</sub> y finalmente copular -  
25 el compuesto disazo-diazoico así obtenido con un mol de -  
un copulante B-H.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de BH representa un copulante pirazolónico.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de BH representa un derivado acetoacético.

BO  
Roz

1

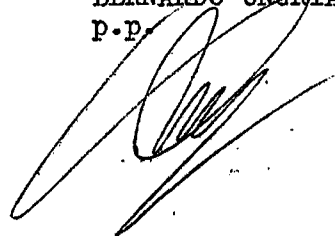
4. Se reivindica por último como objeto sobre el -  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES TRIAZOICOS.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -  
presente memoria descriptiva que consta de nueve páginas -  
mecnografiadas.

Madrid, 2 Agosto 1.977

BERNARDO UNGRIA  
P.P.



10

15

20

25

30

109