

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

ES

11
21

NUMERO
466.648

AI

22

FECHA DE PRESENTACION
3 febrero 1.978

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 77 03177	32 FECHA 4 febrero 1.977	33 PAIS Francia
--	-----------------------------	--------------------

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

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES POLIAZOICOS.

71 SOLICITANTE (S)
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)
El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

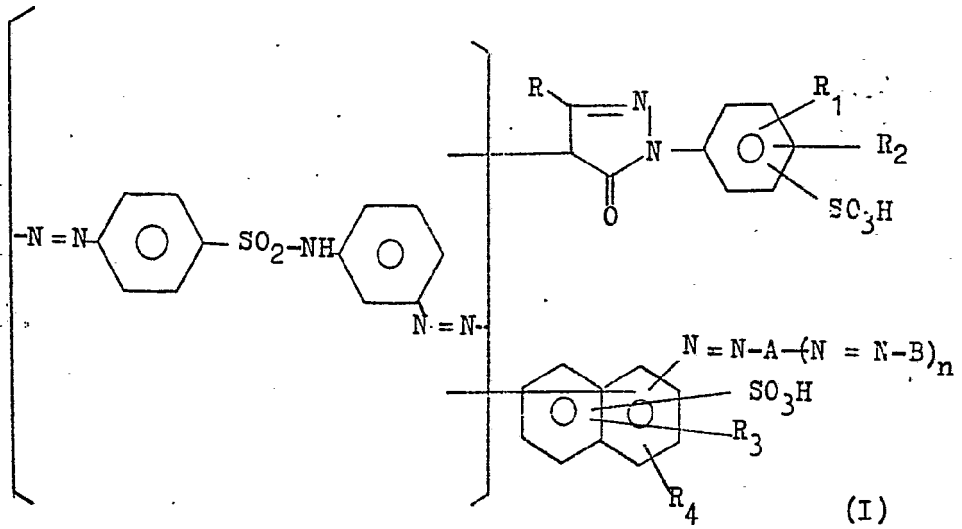
Esta invención, realizada en los servicios de la firma solicitante, se refiere a nuevos colorantes poliazoicos solubles en agua, adecuados para el teñido de fibras animales, en especial de la seda y de los cueros.

5

Estos colorantes presentan buena afinidad para los diferentes tipos de cuero, cualesquiera que sean los curtidos anteriormente empleados.

Se ha hallado que los colorantes de fórmula general:

10



15

20

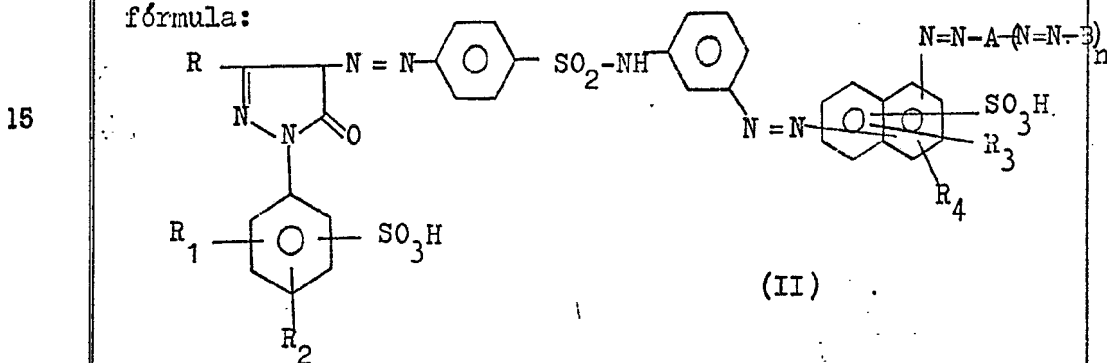
donde A representa el resto AH₂ de un monocopulante o de un bicopulante de la serie bencénica hidroxilado y/o aminado o de la serie naftalénica hidroxilado y/o aminado, eventualmente sustituido con un grupo ácido sulfónico; B representa el resto BNH₂ de una amina bencénica primaria diazotable como la anilina y sus derivados; n es 0 ó 1; R representa un grupo metilo o ácido carboxílico; R₁ y R₂ representan un átomo de hidrógeno o de cloro; R₃ representa un grupo hidroxilo o un átomo de hidrógeno y R₄ representa un grupo ácido sulfónico o un átomo de hidrógeno, tiñen los cueros en matices plenos, bien unidos y sólidos a la luz, al lavado y a la limpieza

30

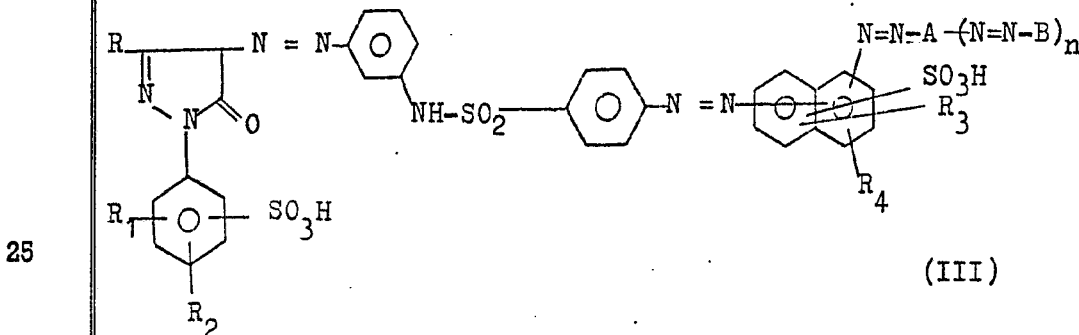
1 en seco.

Los colorantes de fórmula (I) presentan igualmente una excelente estabilidad y solidez a los ácidos. Los colorantes de fórmula (I) proporcionan matices plenos en tonos marrones claros o medios, bronce y marrones rojizos en particular. Es sorprendente que los derivados de base asimétrica como la 4,3'-diaminobencenosulfanilida tengan propiedades superiores a los derivados de base simétrica como la 4,4'-diaminobencenosulfanilida, citados en la patente francesa 2.258.429. Es notorio que las diaminas más utilizadas para obtener los colorantes de buenos resultados son simétricas.

Entre los colorantes de la invención preferimos los de fórmula:



20 a los colorantes de fórmula:



Los colorantes de la invención pueden prepararse por copulación del derivado bis-diazoico de un mol de 4,3'-diaminobencenosulfanilida con un mol de una N-sulfofenilpirazolo-3-na-5, sustituida en la posición 3 con un grupo metilo o áci-

30

1 do carboxílico y después copulación en medio básico con un
mol de un copulante monoaminonaftalénico monosulfonado,
eventualmente sustituido con un grupo hidroxilo y/o ácido sul-
fónico (fórmula II) o bien efectuando estas copulaciones en
5 orden inverso (fórmula III). En los dos casos, se diapota
después el componente monoamínico bis-azóico así obtenido que
se copula con un mol de un monocopulante o un bicopulante
AH₂, pudiendo ser eventualmente copulado el producto obte-
nido con un mol del derivado diazóico de una amina B-NH₂,
10 donde -A- y B- responden a la definición dada anteriormente.

Como ejemplos de monocopulantes o bicopulantes AH₂,
podemos citar los siguientes:

- Los derivados bencénicos hidroxilados y/o aminados co-
mo fenol, 1,3-dihidroxibenceno y 1,3-diaminobenceno;

15 -- Los derivados naftalénicos como 2-hidroxinaftalenos y
ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico.

Como ejemplos de aminas bencénicas diazotables B-NH₂,
podemos citar:

20 La anilina y sus derivados nitrados y/o sulfonados,
la 4-amino-difenilamina sustituida con un grupo nitro y/o
ácido sulfónico, en especial el ácido 4-amino-4'-nitro-1,1'-
difenilamino-2'-sulfónico.

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

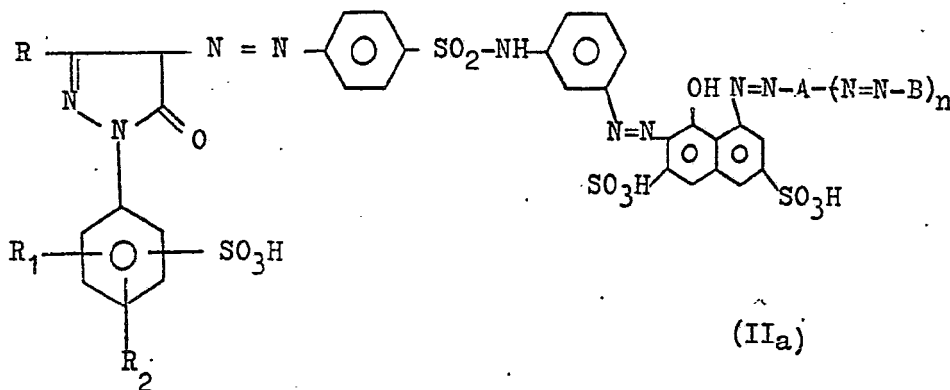
25 EJEMPLO 1

Se disuelven 26,3 partes de 4,3'-diaminobencenosulfa-
nilida en 400 partes de agua con 50 partes de una solución
de ácido clorhídrico al 30 %. Se enfría hasta 5°C, se agre-
ga una solución de 14 partes de nitrito sódico en 28 partes
30 de agua y se agita la mezcla durante 1 hora a 5°C; después

1 se destruye el ligero exceso de ácido nitroso por adición
de un poco de ácido sulfámico. A la solución del derivado
bis-diazoico así obtenida se agrega a lo largo de 20 minu-
tos, sin pasar de 10°C, una solución de 25,4 partes de áci-
5 do 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona en 200 partes de
una solución de hidróxido sódico al 7 %. Después se agrega a
lo largo de 1 hora una solución de carbonato sódico al 20 %
hasta llegar a un pH 7. Una vez terminada la monocopulación,
se agrega rápidamente una solución de 34,1 partes de la sal
10 monosódica del ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfóni-
co en 200 partes de una solución de hidróxido sódico al 7 %
y después 20 partes de carbonato sódico. Se agita durante la
noche. Se acidula la mezcla obtenida con ácido clorhídrico
al 30 % hasta llegar a un pH 4. Se agrega una solución de
15 9 partes de nitrito sódico en 18 partes de agua y se vierte
a lo largo de 40 minutos sobre una mezcla que contiene 100
partes de agua, 30 partes de ácido clorhídrico al 30 % y
hielo. Se diazota durante 3 horas a 5°C y después se destru-
ye el exceso de ácido nitroso por adición de una pequeña can-
20 tidad de ácido sulfámico. Después se vierte el compuesto
diazoico obtenido, a lo largo de 20 minutos, sobre una solu-
ción de 11 partes de resorcina en 200 partes de agua, 40 par-
tes de sosa y 30 partes de carbonato sódico, manteniendo la
temperatura por debajo de 10°C. Una vez terminada la copula-
25 ción, se agrega una solución de la sal de diazonio obtenida
a partir de 9,3 partes de anilina por el método habitual.
Una vez terminada la reacción, se aísla el colorante por los
procedimientos habituales.

30 Este colorante tiñe los cueros de diversos curtidos
con un matiz bronce claro, sólido a las pruebas habituales.

1 En la Tabla I dada más adelante se incluyen otros ejem-
plos de colorantes tris(n = 0) o tetrakis(n = 1)-azoicos se-
gún la fórmula (IIa), preparados siguiendo las indicaciones
del Ejemplo 1 pero sustituyendo las 25,4 partes de ácido
5 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona por una cantidad equi-
molecular de la pirazolona indicada, e igualmente, en lo que
se refiere a las 11 partes de resorcina que se sustituyen por
una cantidad equimolecular del copulante AH₂ y eventualmente
las 9,3 partes de anilina que se sustituyen por una cantidad
10 equimolecular de la amina B-NH₂.



20

25

30

TABLA I

Ej.	R	R ₁	R ₂	Posición del grupo SO ₃ H	Ar ₂	B-NH ₂	Matiz sobre el cuero
2	CH ₃	H	H	4'	1,3-dihidroxi-benceno	n = 0	marrón verdoso claro
3	CH ₃	H	H	4'	"	4-nitroanilina	bronce claro
4	CH ₃	H	2'-Cl	5'	"	anilina	"
5	CH ₃	2'-Cl	5'-Cl	4'	"	anilina	"
6	CH ₃	H	H	4'	"	4-amino-2'-sulfon-4'-nitro-difenil-amina	marrón rojizo claro
7	COOH	H	H	4'	"	n = 0	marrón verdoso claro
8	COOH	H	H	4'	"	anilina	bronce claro
9	COOH	H	H	4'	"	4-nitroanilina	"
10	COOH	H	H	4'	"	4-amino-2'-sulfon-4'-nitro-difenil-amina	"

TABLA II

Ej.	R	R ₁	R ₂	Posición del grupo SO ₃ H	Ar ₂	B-NH ₂	Matiz sobre el cuero
12	CH ₃	H	H	4'	fenol	n = 0	marrón claro
13	CH ₃	H	H	4'	2-hidroxinaftaleno	n = 0	marrón rojizo claro
14	CH ₃	H	H	4'	2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico	n = 0	marrón medio

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA I

Ej.	R	R ₁	R ₂	Posición del grupo SO ₃ H	AH ₂
2	CH ₃	H	H	4'	1,3-dihidroxibenceno
3	CH ₃	H	H	4'	"
4	CH ₃	H	2'-Cl	5'	"
5	CH ₃	2'-Cl	5'-Cl	4'	"
6	CH ₃	H	H	4'	"
7	COOH	H	H	4'	"
8	COOH	H	H	4'	"
9	COOH	H	H	4'	"
10	COOH	H	H	4'	"

5

10

15

TABLA II

Ej.	R	R ₁	R ₂	Posición del grupo SO ₃ H	AH ₂
12	CH ₃	H	H	4'	fenol
13	CH ₃	H	H	4'	2-hidroxinaphtaleno
14	CH ₃	H	H	4'	2-amino-8-hidroxinaphtaleno

25

30

TABLA I

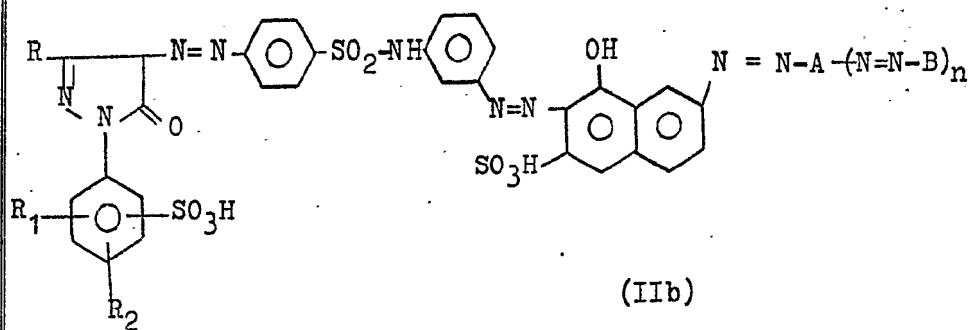
n del SO ₃ H	AH ₂	B-NH ₂	Matiz sobre el cuero
	1,3-dihidroxi- benceno	n = 0	marrón verdo- so claro
	"	4-nitroanilina	bronce claro
	"	anilina	"
	"	anilina	"
	"	4-amino-2'-sulfo- 4'-nitro-difenil- amina	marrón rojizo claro
	"	n = 0	marrón verdo- so claro
	"	anilina	bronce claro
	"	4-nitroanilina	"
	"	4-amino-2'-sulfo- 4'-nitro-difenil- amina	"

TABLA II

n del SO ₃ H	AH ₂	B-NH ₂	Matiz sobre el cuero
	fenol	n = 0	marrón claro
	2-hidroxinafta- lenc	n = 0	marrón rojizo claro
	2-amino-8-hidro- xinaftalen-6-sul- fónico	n = 0	marrón medio

EJEMPLO 11

Si en el Ejemplo 6 se sustituyen las 34,1 partes de la sal monosódica del ácido 1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico por 23,9 partes del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico, se obtiene un colorante sólido a las pruebas habituales, de matiz marrón rojizo claro en teñido sobre cuero, que responde a la fórmula (IIb) en la que $R = CH_3$, $R_1 = R_2 = H$, SO_3H está en la posición 4', AH_2 es 1,3-dihidroxibenceno y $B-NH_2$ es 4-amino-2'-sulfo-4'-nitro-difenilamina.

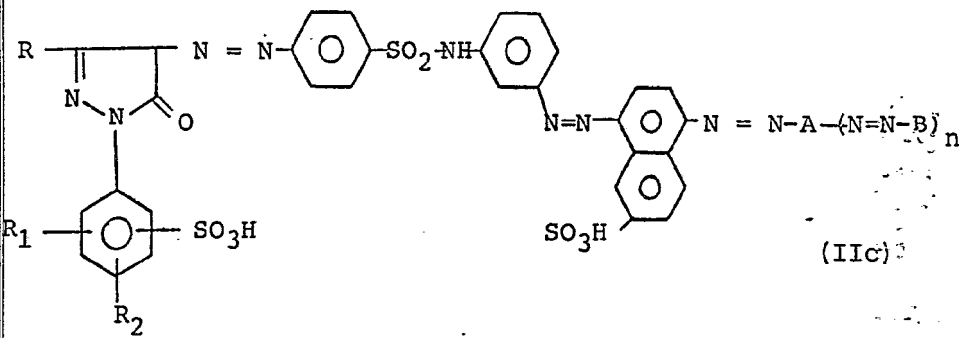


La Tabla II dada anteriormente contiene otros ejemplos de colorantes poliazóicos de fórmula (IIb), preparados siguiendo las indicaciones del Ejemplo 11 mediante las mismas reglas de utilización que en la Tabla I.

EJEMPLO 15

Si en el Ejemplo 12 se sustituyen las 23,9 partes del ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico por 22,3 partes del ácido 1-aminonaftalen-6-sulfónico, se obtiene un colorante sólido a las pruebas habituales, de tonalidad marrón anaranjado en teñido sobre cuero, que responde a la fórmula (IIc) en la que $n = 0$, $R = CH_3$, $R_1 = R_2 = H$, SO_3H está en la posición 4' y AH_2 es fenol.

1



5

10

La Tabla III dada a continuación contiene otros ejemplos de colorantes poliazoticos según la fórmula (IIc), preparados siguiendo las indicaciones del Ejemplo 15 de acuerdo con las mismas reglas de utilización que en la Tabla I.

15

20

25

30

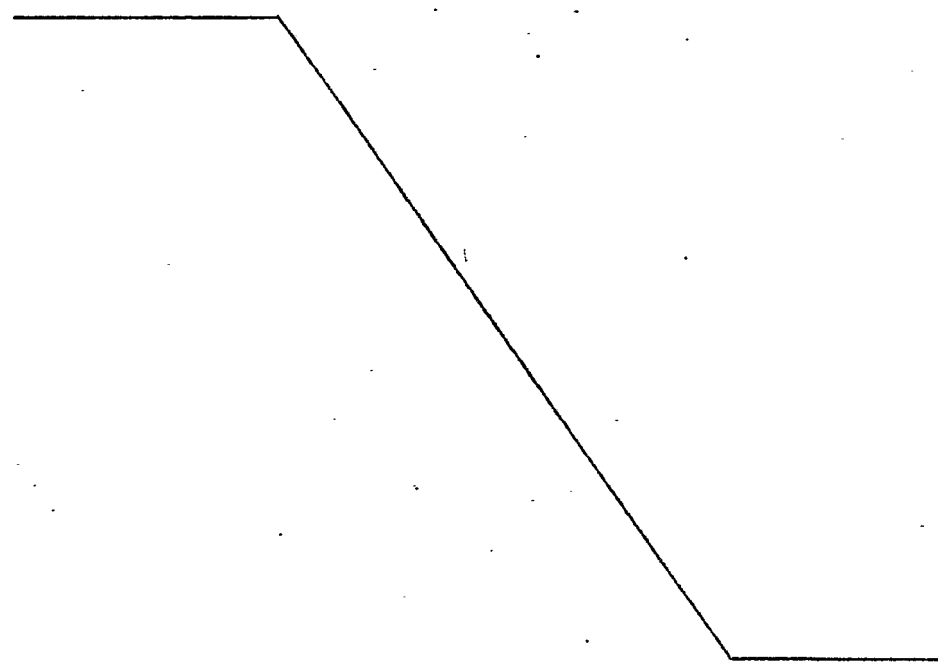


TABLA III

Ej.	R	R ₁	R ₂	Posición del grupo SO ₃ H	AH ₂	B-NH ₂	Matiz sobre el cuero
16	CH ₃	H	H	4'	2-amino-8-hidroxi-nentalen-6-sulfónico	n = 0	marrón verdoso claro
17	COOH	H	H	4'	1,3-diaminobenceno	2-nitroanilina	marrón claro
18	COOH	H	H	4'	1,3-diaminobenceno	4-nitroanilina	marrón claro
19	COOH	H	H	4'	1,3-diaminobenceno	n = 0	bronce claro

1

5

10

15

20

25

30

TABLA III

Ej.	R	R ₁	R ₂	Posición del grupo SO ₃ H	A
16	CH ₃	H	H	4'	2-amino-naf-talen-co
17	COCH	H	H	4'	1,3-diam
18	COOH	H	H	4'	1,3-diam
19	COOH	H	H	4'	1,3-diam

1

5

10

15

20

25

30

TABLA III

<u>posición del</u> <u>SO₃H</u>	<u>AH₂</u>	<u>B-NH₂</u>	<u>Matiz sobre</u> <u>el cuero</u>
4'	2-amino-8-hidroxi- naftalen-6-sulfóni- co	n = 0	marrón verdo- so claro
4'	1,3-diaminobenceno	2-nitroanili- na	marrón claro
4'	1,3-diaminobenceno	4-nitroanili- na	marrón claro
4'	1,3-diaminobenceno	n = 0	bronce claro

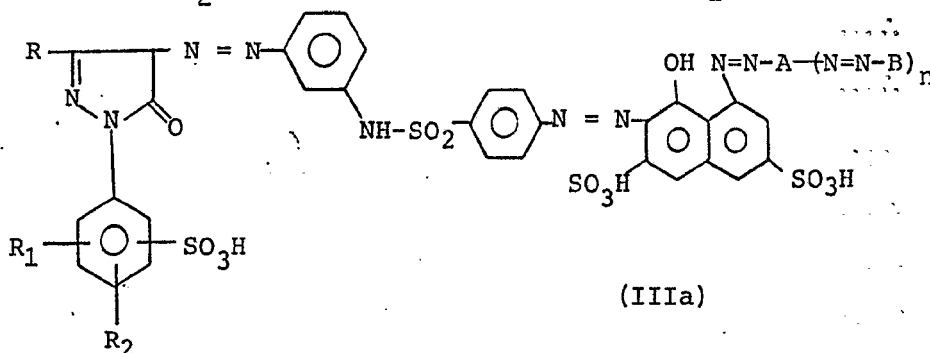
1

EJEMPLO 20

Si en el Ejemplo 1 se invierte el orden de las dos primeras copulaciones, se obtiene un colorante de matiz marrón amarillento en teñido sobre cuero, que responde a la fórmula (IIIa) en la que $R = CH_3$, $R_1 = R_2 = H$, SO_3H está en posición 4', AH_2 es 1,3-dihidroxibenceno y $B-NH_2$ es anilina.

5

10



15

EJEMPLO 21

Si en el Ejemplo 2 se invierte el orden de las dos primeras copulaciones, se obtiene un colorante de matiz marrón rojizo en teñido sobre cuero, que responde a la fórmula (IIIa) en la que $n = 0$, $R = CH_3$, $R_1 = R_2 = H$, SO_3H está en posición 4', y AH_2 es 1,3-dihidroxibenceno.

20

EJEMPLO 22

Si en el Ejemplo 20, se sustituye el 1,3-dihidroxibenceno por 1,3-diaminobenceno, se obtiene un colorante de matiz marrón en teñido sobre cuero.

25

EJEMPLO 23

Si en el Ejemplo 21 se sustituye el 1,3-dihidroxibenceno por el 1,3-diaminobenceno, se obtiene un colorante de matiz marrón de tendencia verdosa en teñido sobre cuero.

30

EJEMPLO 24

Se enjuaga, neutraliza y después se enjuagan de nuevo 100 partes de un box-calf puro cromo. A continuación se introduce en un batán que contiene una parte del colorante

1 del Ejemplo 1 en 500 partes de agua a 60°C. Se bate durante
45 minutos a 60°C y después se introduce un adobo suspendido
en 50 partes de agua mediante un dispersante. Se bate duran-
5 te 30 minutos más y después se somete a los tratamientos ha-
bituales. Se obtiene un cuero teñido uniformemente en un ma-
tiz bronce claro, sólido a las pruebas habituales.

EJEMPLO 25

Se remojan en presencia de una pequeña cantidad de
amoníaco 100 partes de una piel terciopelo puro cromo y des-
10 pués se introduce en un batán que contiene una solución de
10 partes del colorante del Ejemplo 1 en 2000 partes de agua
a 60°C. Se bate durante 1 hora a 60°C y después se introdu-
ce en 5 partes de una solución de ácido fórmico al 85 %. Se
15 continúa batiendo durante 30 minutos, se enjuaga, se seca y
se somete a los tratamientos habituales. Se obtiene un cue-
ro teñido uniformemente y en profundidad en un matiz bronce
claro, sólido a las pruebas habituales.

EJEMPLO 26

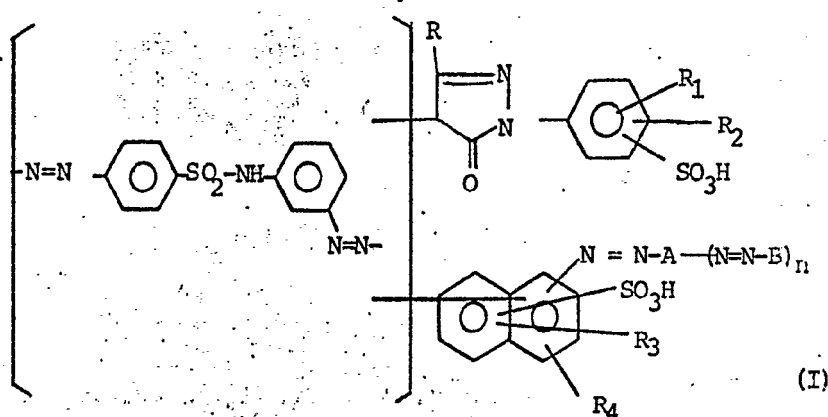
Se remojan en presencia de una pequeña cantidad de
20 amoníaco 100 partes de una piel curtida al cromo y recurtida
con un tanino sintético o vegetal. A continuación se intro-
duce en un batán que contiene 6 partes del colorante del
Ejemplo 1 en 2000 partes de agua a 60°C. Se bate durante
1 hora a 60°C y después se introducen 3 partes de una solu-
25 ción de ácido fórmico al 85 %. Se continúa batiendo durante
30 minutos a 60°C, se enjuaga y se seca.

Se obtiene una piel teñida uniformemente en un mismo
matiz bronce claro que los cueros de los Ejemplos 24 y 25,
30 sólido a las pruebas habituales.

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

REIVINDICACIONES

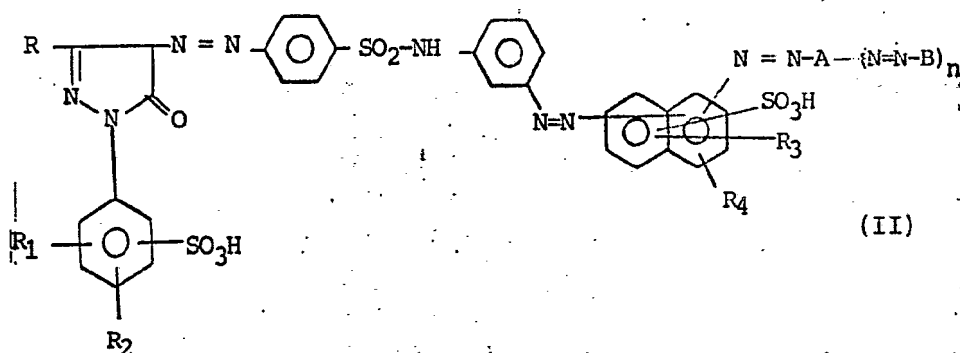
5 1. Un procedimiento para la preparación de coloran-
tes poliazoicos que responden a la fórmula general:



15 donde A representa el resto de un monocoplante o de un
bicoplante AH_2 de la serie bencénica hidroxilado y/o ami-
nado o de la serie naftalénica hidroxilado y/o aminado,
eventualmente sustituido con un grupo ácido sulfónico; B
20 representa el resto de una amina bencénica primaria diazo-
table $B-NH_2$; n es igual a 0 ó 1; R representa un grupo me-
tilo o ácido carboxílico; R_1 y R_2 representan un átomo de
hidrógeno o de cloro; R_3 representa un grupo hidroxilo o un
átomo de hidrógeno y R_4 representa un grupo ácido sulfóni-
25 co o un átomo de hidrógeno, que consiste en someter a reác-
ción de copulación el derivado bis-diazoico de un mol de
4,3'-diaminobencenosulfanilida con un mol de una N-sulfo-
fenil-5-pirazolona sustituida en la posición 3 con un grupo
30 metilo o ácido carboxílico; después someter a reacción de
copulación el compuesto monoazodiazoico así obtenido en me-

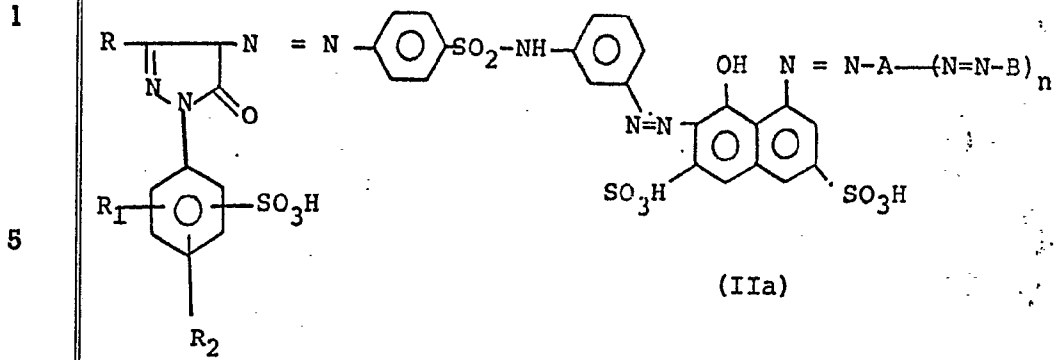
1 dio básico con un mol de un copulante monoaminonaftalénico
monosulfonado, eventualmente sustituido con un grupo hidro-
xi y/o ácido sulfónico, en el orden de copulación indicado
que es el preferido o en orden inverso; a continuación el
5 derivado bisazoico monoaminado obtenido se somete a reac-
ción de diazotación y de copulación con un mol de un mono-
copulante o bicopulante AH₂ y el colorante obtenido puede
ser eventualmente copulado con un mol del derivado diazoico
de una amina bencénica BNH₂.

10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1,
donde los colorantes obtenidos responden a la fórmula:



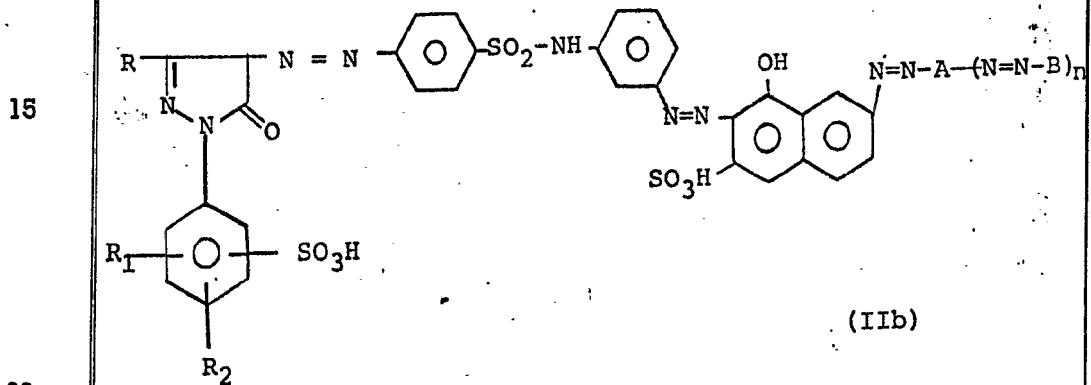
20 donde A, B, n, R, R₁, R₂, R₃ y R₄ tienen el mismo signifi-
cado que en la reivindicación 1, y donde las reacciones se
llevan a cabo en el orden de copulación indicado en dicha
reivindicación que es el preferido.

25 3. Un procedimiento según la reivindicación 2,
donde los colorantes obtenidos en estado de ácidos libres
responden a la fórmula:



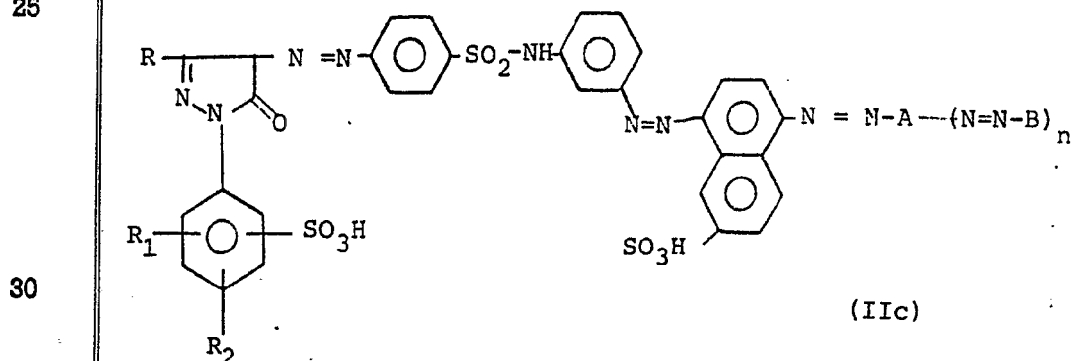
y donde el copulante monoaminonaftalénico es el ácido 1-amino-8-hidroxihaftalen-3,6-disulfónico.

10 4. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde los colorantes obtenidas en estado de ácidos libres responden a la fórmula:



20 y donde el copulente monoaminonaftalénico es el ácido 2-amino-8-hidroxi-naftalen-6-sulfónico.

25 5. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde los colorantes obtenidos en estado de ácidos libres responden a la fórmula:



1 y donde el copulente monoaminonaftalénico es el ácido
1-amino-naftalen-6-sulfónico.

5 6. 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 POLIA-
ZOICOS.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de dieciseis pági-
nas mecanografiadas.

Madrid, 3 febrero 1.978
BERNARDO UNGRIA

D. S.

15

20

25

30