



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.²: C 09 B 35/46
D 06 P 3/32

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



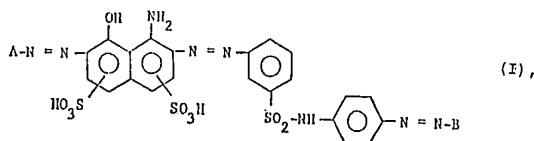
FASCICULE DU BREVET A5

616 952

<p>②① Numéro de la demande: 8736/77</p>	<p>⑦③ Titulaire(s): Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Paris 16e (FR)</p>
<p>②② Date de dépôt: 14.07.1977</p>	
<p>③⑩ Priorité(s): 03.08.1976 FR 76 23725</p>	<p>⑦② Inventeur(s): Alain Aurozo, Roussillon (FR) André Sailer, Saint Clair du Rhône (FR)</p>
<p>②④ Brevet délivré le: 30.04.1980</p>	
<p>④⑤ Fascicule du brevet publié le: 30.04.1980</p>	<p>⑦④ Mandataire: Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich</p>

⑤④ Procédé de préparation de nouveaux colorants trisazoïques hydrosolubles.

⑤⑦ On prépare des colorants trisazoïques solubles dans l'eau qui répondent à la formule (I)

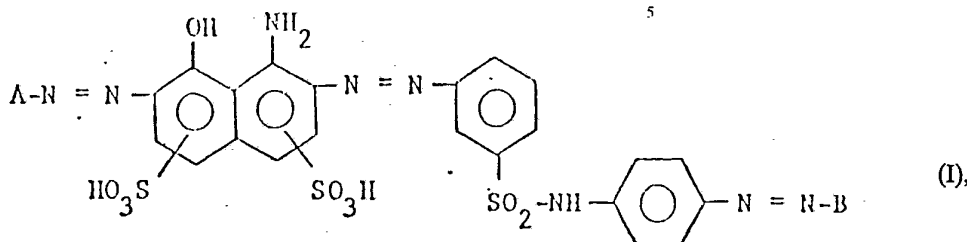


dans laquelle A représente le reste d'une amine benzénique primaire diazotable et B représente le reste d'un copulant de la série pyrazolonique ou acétoacétique. On copule le dérivé bis-diazoïque d'une mole de diamino-3,4' benzènesulfanilide avec une mole de sel monosodique d'un acide amino-1 hydroxy-8 naphthalène-disulfonique; puis on copule le composé monoazo-diazoïque ainsi obtenu avec le dérivé diazoïque d'une mole d'une amine primaire benzénique A-NH₂ et enfin on copule le composé disazo-diazoïque ainsi obtenu avec une mole d'un copulant B-H.

Les colorants ainsi obtenus sont utilisables pour la teinture des cuirs.

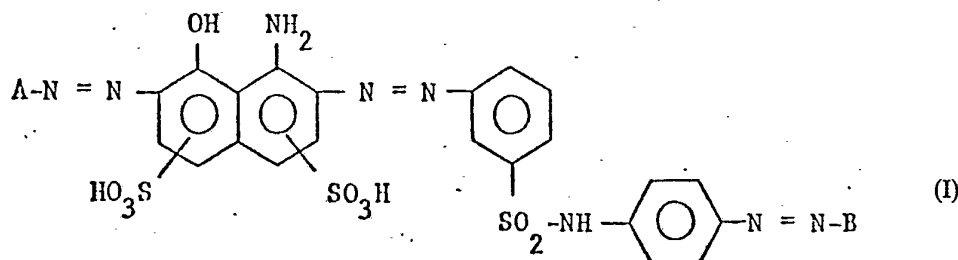
REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation de colorants trisazoïques de formule (I)



dans laquelle A représente le reste d'une amine benzénique primaire diazotable et B représente le reste d'un copulant de la série pyrazolonique ou acétoacétique, caractérisé en ce qu'on copule le dérivé bis-diazoïque d'une mole de diamino-3,4' benzène-sulfanilide avec une mole du sel monosodique d'un acide amino-1 hydroxy-8 naphthalène-disulfonique, puis on copule le composé monoazo-diazoïque ainsi obtenu avec le dérivé diazoïque d'une mole d'une amine primaire benzénique A-NH₂ et enfin on copule le composé disazo-diazoïque ainsi obtenu avec une mole d'un copulant B-H.

2. Colorants trisazoïques de formule (I), produits par le procédé selon la revendication 1.



dans laquelle A représente le reste d'une amine benzénique primaire diazotable et B représente le reste d'un copulant de la série pyrazolonique ou acétoacétique.

Les colorants de formule (I) qui présentent également une excellente stabilité et solidité aux acides, teignent les cuirs en nuances bleues ou vertes, vives, bien unies et solides à la lumière, au lavage et au nettoyage à sec.

Il a en outre été constaté que les colorants de formule (I), dérivés de diamino-3,4' benzènesulfanilide, possèdent des pro-

3. Utilisation des colorants de formule (I) produits selon le procédé de la revendication 1 à la teinture de cuir.

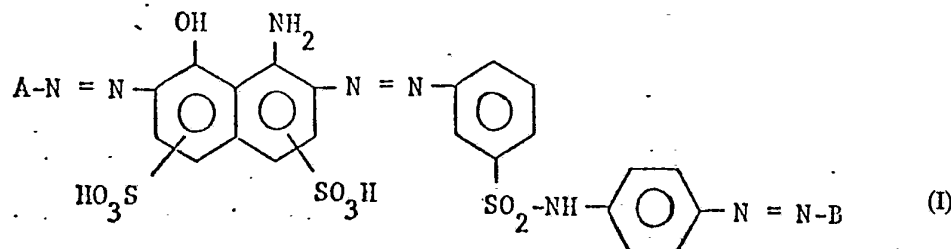
La présente invention, a pour objet un procédé pour la préparation de nouveaux colorants trisazoïques, solubles dans l'eau, utilisables pour la teinture des cuirs.

Il est rare de rencontrer des colorants qui possèdent une bonne affinité pour les différentes sortes de cuir, quel que soit le mode de tannage auparavant mis en oeuvre, et qui donnent sur ces divers supports une stricte conformité des teintures en nuance.

Cette propriété est possédée par les colorants de formule générale:

priétés supérieures à celles des colorants voisins dérivés de diamino-4,4' benzènesulfanilide, décrits dans la demande de brevet français n° 74 01 096 déposée le 14 janvier 1974. Cette supériorité est d'autant plus surprenante qu'il est notoire que les diamines les plus utilisées pour obtenir des colorants performants sont symétriques.

Selon l'invention le procédé pour la préparation de colorants trisazoïques de formule (I)



dans laquelle A représente le reste d'une amine benzénique primaire diazotable et B représente le reste d'un copulant de la série pyrazolonique ou acétoacétique est caractérisé en ce qu'on copule le dérivé bis-diazoïque d'une mole de diamino-3,4' benzène-sulfanilide avec une mole du sel monosodique d'un acide amino-1 hydroxy-8 naphthalène-disulfonique, puis on copule le composé monoazo-diazoïque ainsi obtenu avec le

dérivé diazoïque d'une mole d'une amine primaire benzénique A-NH₂ et enfin on copule le composé disazo-diazoïque ainsi obtenu avec une mole d'un copulant B-H.

Comme exemples d'amines benzéniques primaires diazotables A-NH₂, on peut citer l'aniline et ses dérivés nitrés, chlorés, méthylés, méthoxylés et/ou sulfonés.

Comme exemples de copulants BH, on peut citer:

- les dérivés pyrazoloniques et, plus particulièrement, la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5 et l'acide sulfo-4' phényl-1 pyrazolone-5 carboxylique-3;
- les dérivés acétoacétiques tels que l'acétylacétone, l'acétoacétate d'éthyle, l'acétoacétanilide et ses dérivés, en particulier, l'acide N-acétoacétyl aniline-sulfonique-3.

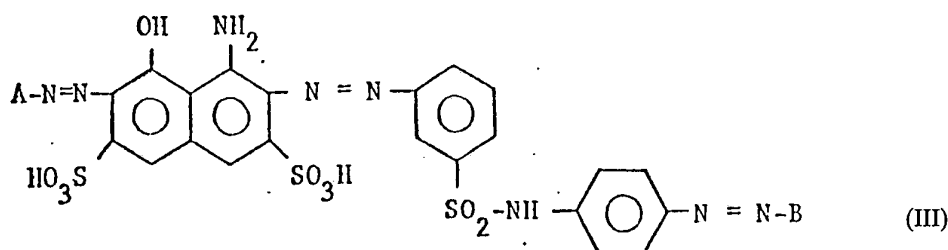
Les exemples suivants, dans lesquels les parties indiquées sont en poids, illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1

On dissout 26,3 parties de diamino-3,4' benzène-sulfanilide dans 400 parties d'eau à l'aide de 50 parties d'une solution d'acide chlorhydrique à 30%. On refroidit jusqu'à 50° C, ajoute une solution de 14 parties de nitrite de sodium dans 28 parties d'eau, agite le mélange pendant une heure à 5° C, puis détruit le léger excès d'acide nitreux par addition d'un peu d'acide sulfamique. On ajoute alors en quinze minutes, sans dépasser 10° C, une solution de 34,1 parties du sel monosodique de l'acide amino-1 hydroxy-8 naphthalène-disulfonique-3,6 dans 200 par-

ties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 7%. On ajoute ensuite en une demi-heure une solution aqueuse à 20% de carbonate de sodium de façon à obtenir un pH voisin de 3. On laisse réagir jusqu'à ce que la monocopulation soit terminée puis on ajoute 60 parties de carbonate de sodium. On ajoute ensuite en quinze minutes, une solution de sel de diazonium obtenue par la méthode habituelle à partir de 9,3 parties d'aniline. Quand la copulation est terminée, on ajoute rapidement une solution de 17,7 parties de N-acétoacétyl-aniline dans 100 parties d'eau et 100 parties d'une solution à 7% d'hydroxyde de sodium. On maintient sous agitation à 10° C pendant 10 heures, puis isole le colorant selon les procédés habituels. Il teint les cuirs de divers tannages en une nuance bleu foncé.

Le tableau ci-dessous résume d'autres exemples de colorants trisazoïques selon l'invention. Ces colorants répondent à la formule (III) ci-dessous et sont préparés en opérant comme à l'exemple 1, mais remplaçant les 9,3 parties d'aniline par une quantité molaire équivalente de l'amine diazotable A-NH₂ mentionnée dans la deuxième colonne et les 17,7 parties de N-acétoacétyl-aniline par une quantité molaire équivalente du copulant B-H indiqué dans la troisième colonne.

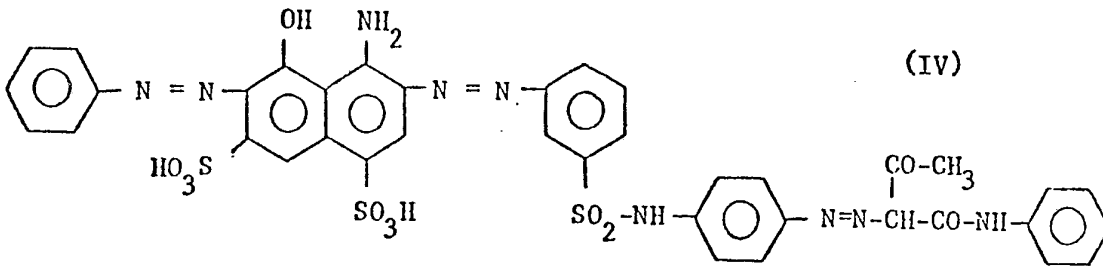


Tableau

Ex.	Amine A-NH ₂	Copulant B-H	Nuance sur cuir
2	nitro-2 aniline	acétoacétate d'éthyle	bleu verdâtre
3	id.	N-acétoacétyl-aniline	vert bleuâtre
4	nitro-4 aniline	acétylacétone	bleu verdâtre
5	nitro-2 aniline	id.	vert bleuâtre
6	disulfo-2,5 aniline	N-acétoacétyl-aniline	bleu verdâtre
7	id.	acide N-acétoacétyl-aniline-sulfonique-3	bleu
8	nitro-2 aniline	phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5	vert jaunâtre
9	nitro-4 aniline	id.	id.
10	disulfo-2,5 aniline	id.	id.
11	nitro-2 aniline	sulfo-4' phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5	vert très jaunâtre
12	nitro 4 aniline	id.	vert foncé
13	disulfo-2,5 aniline	id.	vert noir
14	chloro-2 aniline	id.	vert
15	dichloro-2,5 aniline	id.	vert jaunâtre
16	méthyl-2 nitro-5 aniline	id.	id.
17	sulfo-2 nitro-4 aniline	id.	id.
18	sulfo-4 aniline	id.	vert bleuâtre
19	méthoxy-2 aniline	id.	vert foncé
20	disulfo-2,5 aniline	chloro-2' sulfo-5' phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5	vert bleuâtre
21	nitro-2 aniline	acide nitro-3' phényl-1 pyrazolone-5 carboxylique-3	vert bleuâtre
22	id.	acide sulfo-4' phényl-1 pyrazolone-5 carboxylique-3	vert jaunâtre

Exemple 23

Si dans l'exemple 1 on remplace l'acide amino-1 hydroxy-8 naphthalène-disulfonique-3,6 par l'acide amino-1 hydroxy-8

*Exemple 24*

On rince, neutralise, puis rince à nouveau 100 parties d'un boxcaif pour chrome. On l'introduit ensuite dans un foulon contenant une partie du colorant de l'exemple 8 dans 500 parties d'eau à 60° C. On foule pendant 45 minutes à 60° C, puis on introduit une nourriture mise en suspension dans 50 parties d'eau à l'acide d'un dispersant. On foule encore 30 minutes puis soumet aux traitements habituels.

Le box est teint uniformément en une nuance verte solide aux épreuves usuelles.

Exemples 25

On remouille en présence d'un peu d'ammoniaque 100 parties d'une peau de velours pour chrome, puis on l'introduit dans un foulon contenant une solution de 10 parties du colorant de l'exemple 8 dans 2000 parties d'eau à 60° C. On foule pendant une heure à 60° C, puis on introduit 5 parties d'une

solution d'acide formique à 85%. On foule encore pendant 30 minutes, rince, sèche et soumet aux traitements habituels. On obtient un cuir teint uniformément et en profondeur en une nuance verte, solide aux épreuves usuelles et conforme à celle du box de l'exemple 24.

Exemple 26

On remouille en présence d'un peu d'ammoniaque 100 parties d'une peausserie tannée au chrome et retannée à l'acide d'un tanin synthétique ou végétal. On l'introduit ensuite dans un foulon contenant 6 parties du colorant de l'exemple 8 dans 2000 parties d'eau à 60° C. On foule pendant une heure à 60° C, puis on introduit 3 parties d'une solution d'acide formique à 85%. On foule encore pendant 30 minutes à 60° C, rince et sèche. On obtient une peausserie teinte uniformément dans la même nuance verte, solide aux épreuves usuelles, que le box de l'exemple 24 et le velours de l'exemple 25.