

Case 6054/E

397.202



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

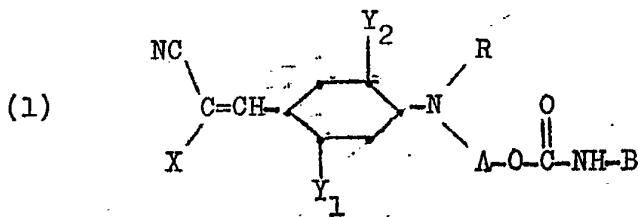
por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COLORANTES ESTIRÍLICOS
INSOLUBLES EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE
ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos
y valiosos colorantes estirílicos insolubles en agua,
de la fórmula

5.





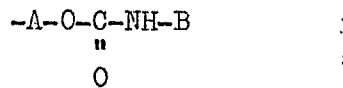
en la que

X significa un grupo ciano, carboalcoxílico o arilsulfonílico,

5. Y₁ e Y₂ significan un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico, alcoxílico o fenoxílico,

R significa un grupo alquílico, fenalquílico, cianoalquílico, alcoxialquílico o aciloxialquílico o un radical de la fórmula

10.



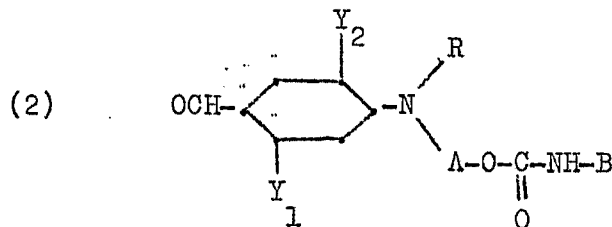
A significa un grupo alquilónico y

B significa un radical heterocíclico, de preferencia hidrogenado, a lo menos parcialmente,

15. si:

a) se condensa un aldehído de la fórmula

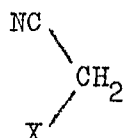
20.



= 3 =



o su aldimina, con un compuesto de la fórmula

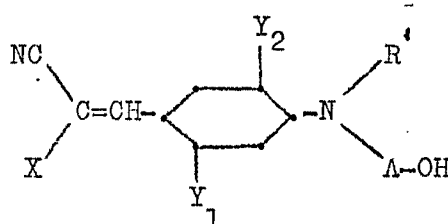


5. o bien

b) se condensa un compuesto estirílico de la fórmula

10.

(3)



en la que

15.

R' significa un grupo alquílico, fenalquílico, cianoalquílico, alcoxialquílico o aciloxialquílico o un radical -A-OH,

mientras que

A, X, Y₁ e Y₂ tienen el significado que se les ha atribuido antes,

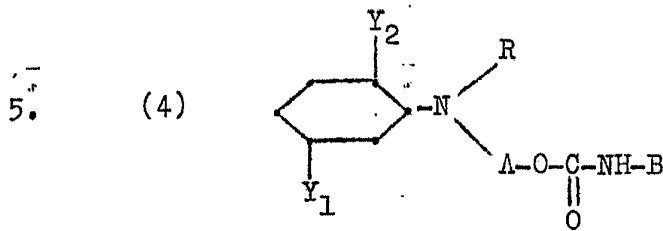
20.

con un isocianato heterocíclico, de preferencia hidrogenado, a lo menos parcialmente.

Los compuestos de la fórmula (II) que



5. sirven de materias de partida pueden obtenerse por condensación de un éster de ácido carbamídico de la alquilamina de la fórmula

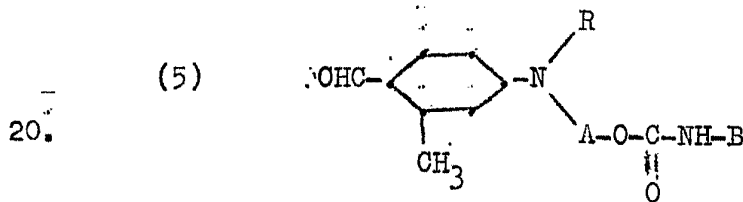


donde

10. R, A, Y₁, Y₂ y B tienen el significado que se les ha atribuido antes,

con dimetilformamida y oxicloloruro de fósforo, según Vilsmeier, e hidrólisis del producto intermediario resultante.

15. Particular interés como materias de partida para este procedimiento tienen los aldehidos de la fórmula



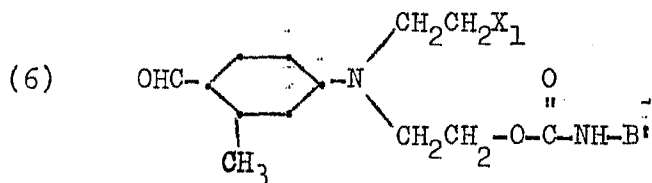


donde

A, B y R tienen el significado que se les ha atribuido antes,

y sobre todo los de la fórmula

5.



donde

10.

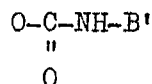
B' significa un radical 3-tienílico o 3-sulfolánico, eventualmente substituído por átomos de halógeno o por grupos de alquilo, alcoxilo, éster de ácido carboxílico, nitrilo, amida de ácido carboxílico, benzoílo o nitrofenilo,

15.

mientras que

X₁

significa un átomo de hidrógeno o el radical



20.

Como ejemplos cabe señalar:

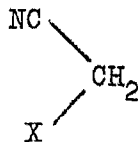
el 2-metil-4-[N-metil-N-3'-tienilcarbamiloxyetilamino]-benzaldehído,



- el 2-metil-4-[N-metil-N-3'-sulfolanil-carbamilo-
xilamino]-benzaldehido,
el 2-metil-4-[N-cianoetil-N-(tienil-3)-carbamilo-
xilamino]-benzaldehido,
5. el 2-metil-4-[N-metoxietil-N-(sulfolanil-3)-carbamilo-
xilamino]-benzaldehido,
el 2-metil-4-[N-acetoxietil-N-(sulfolanil-3)-carbamilo-
xilamino]-benzaldehido,
el 2-metil-4-[N-bencil-N-(tienil-3)-carbamilo-
10. -xilamino]-benzaldehido y
el 2-metil-4-[N-n-butil-N-(tienil-3)-carbamilo-
xilamino]-benzaldehido.

La condensación de los aldehidos de la fórmula (II) con el compuesto ciano de la fórmula

15.

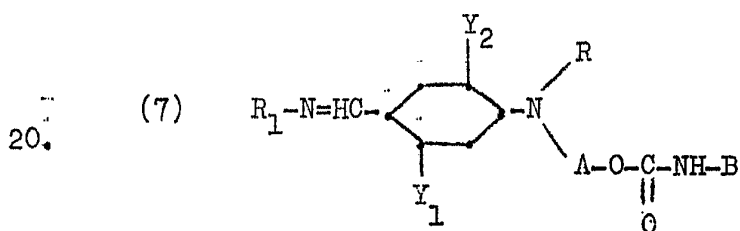


- se efectúa de conveniencia en caliente y en presencia de un catalizador básico, como por ejemplo amoníaco, dimetilamina, dietilamina, piperidina, acetato de piperidina, alcoholato sódico o alcoholato potásico, eventualmente en presencia de un disolvente como el metanol, el etanol, el benceno, el tolueno, el xileno, el cloroformo o el
- 20.



- tetracloruro de carbono. Cuando se emplean disolventes se puede, por destilación azeotrópica de estos últimos, eliminar continuamente de la mezcla reaccional el agua que se origina durante la reacción, con lo cual se inclina el equilibrio de ésta constantemente a favor del producto de la condensación. La condensación puede efectuarse también sin catalizador básico, en ácido acético glacial u otro ácido orgánico, o en ausencia de disolvente por fusión conjunta de los componentes de la reacción en presencia de un catalizador básico, por ejemplo acetato amónico o acetato de piperidina.
- 5.
- 10.

En lugar de los aldehidos, pueden emplearse también como materias de partida sus aldiminas, o sea sus productos de condensación con aminas primarias, en particular aminobencenos, es decir, las llamadas bases Schiff de la fórmula



donde

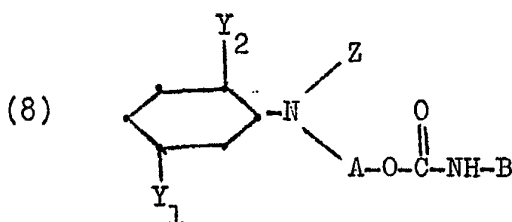
- 25.
- R_1 significa preferentemente un radical bencénico, por ejemplo el radical fenílico



o un radical sulfenílico.

Los compuestos de la fórmula (7) pueden obtenerse por condensación del producto de actuación de formaldehído y

5.



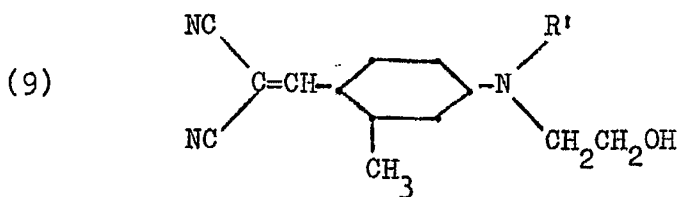
10.

con un nitrobenzeno, por ejemplo ácido nitrobenzensulfónico, en presencia de hierro y ácido clorhídrico, según el Ejemplo 17 de la patente norteamericana 2 583 551.

15.

Según la modalidad de realización b) del procedimiento de este invento, se emplean convenientemente como materias de partida compuesta de la fórmula

20.



donde



R' tiene el mismo significado que en la fórmula (3).

Estos deben condensarse, por ejemplo, con los isocianatos siguientes:

5. 2-isocianato-tetrahidropirano,
isocianato de tetrahidrofurfurilo,
3-isocianato-piridina,
isocianato de 2-furilo,
N-óxido de 3-isocianato-piridina,
 10. 3-isocianato-N-etilcarbazol
- y preferentemente los isocianatos de heterociclos sulfurados, como:
15. 2-carbometoxi-3-isocianato-tiofeno,
2-isocianato-3-ciano-tiofeno,
2-isocianato-3-carbometoxi-tiofeno,
2-isocianato-3-carbometoxi-4-metil-tiofeno,
amida de ácido 2-isocianato-4-metil-tiofen-3-carboxílico,
2-isocianato-3-benzoil-4-metil-tiofeno,
2-isocianato-3-p-nitrofenil-4-metil-tiofeno,
 20. 2-isocianato-3-carbometoxi-3,4-dimetil-tiofeno,
2-isocianato-3-carboetoxi-3,4-tetrametilen-tiofeno y
3-isocianato-sulfolano.

La reacción con el isocianato se efectúa de conveniencia en un disolvente orgánico inerte respecto a los grupos de isocianato, como benceno, tolueno o dioxano anhidro, a temperatura elevada, si es preciso a la tempe-



ratura de ebullición del disolvente. Pero también se pueden utilizar disolventes activos, como la dimetilformamida o el sulfóxido de dimotilo, o calentar sin disolvente hasta reacción completa.

5. Los nuevos colorantes se prestan de manera excelente, sobre todo después de puestos en forma finamente dividida (por ejemplo, mediante molturación, empastación, reprecipitación, etc.), para teñir y estampar fibras sintéticas, por ejemplo de acetato $2\frac{1}{2}$ y acetato de celulosa, pero en particular los poliésteres aromáticos. Sobre estos materiales se obtienen con ellos por los procedimientos tintóreos usuales, por ejemplo con un baño tintórico que contenga una dispersión fina del colorante y, de conveniencia, un agente dispersante, a
10. temperaturas cercanas a 100°C , eventualmente con adición de un imbibidor, o a temperaturas superiores a 100°C con empleo de sobrepresión, tinturas amarillo-verdosas, intensas y puras, que se distinguen por extraordinaria solidez a la luz y a la sublimación. Los nuevos colorantes tienen además la ventaja de teñir muy poco la lana y otras fibras presentes en el baño tintórico. Tienen, por lo tanto, buena aptitud para teñir tejidos mixtos de poliéster y lana o, por ejemplo, de poliéster y triacetato.

15. Los colorantes de este invento se presentan también para teñir por el procedimiento llamado "Ther-
20. 25.



- mosol", según el cual el género que se ha de teñir se impregna, de preferencia a temperaturas de 60° C a lo sumo, con una dispersión acuosa del colorante que contiene de conveniencia de 1 a 50 % de urea y un agente espesante (en particular, alginato sódico) y se exprime como de ordinario. Conviene exprimir de modo que el género impregnado retenga líquido tintóreo en proporción del 50 al 100% del peso inicial del género. Para la fijación del colorante, el género así impregnado se calienta (de conveniencia después de secado previo, por ejemplo en una corriente de aire caliente) a temperaturas superiores a 100° C, por ejemplo entre 180 y 210° C.

- Particular interés tiene el procedimiento Thermosol, mencionado antes, para teñir tejidos mixtos de fibras de poliéster y fibras de celulosa, en especial algodón. En este caso, el líquido de impregnación contiene, además del colorante del invento, colorantes aptos para teñir el algodón, por ejemplo colorantes de tina. Cuando se emplean estos últimos, es necesario, después del tratamiento térmico, un tratamiento del tejido fulardeado que se realiza con una solución alcalinoacuosa de uno de los agentes de reducción usuales en la tintorería de tina.

- Los nuevos colorantes pueden emplearse también para teñir en la hilatura las poliamidas, los poliésteres y las poliolefinas. El polímero que se ha de teñir



5. se mezcla (de conveniencia en forma de polvos, granulados o recortes, como solución lista para hilar o en estado fundido) con el colorante, el cual se aporta en estado seco o en forma de una dispersión o solución en un disolvente, eventualmente volátil. Después de distribuir homogéneamente el colorante en la solución o la fusión del polímero, se elabora la mezcla de manera conocida por colada, prensado o extrusión, formando fibras, hilos, monofilamentos, películas, etc.

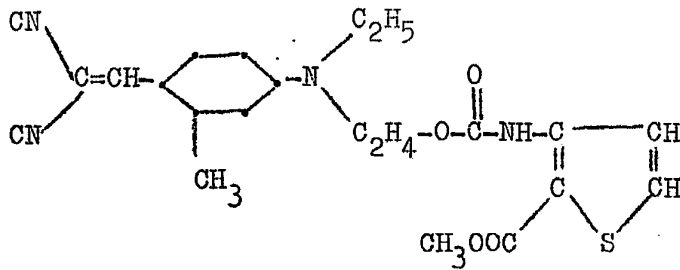
10. Los nuevos colorantes son además aptos para preparar barnices y tintas, en particular tintas para bolígrafo.

15. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.



EJEMPLO 1

Se calientan durante algún tiempo a temperaturas de baño de 90 a 95° C 3,6 partes de N-etil-N-beta-hidroxietil-m-toluidina en 5 partes de benceno con 3,7 partes de 2-carbometoxi-3-isocianato-tiofeno. Terminada la reacción, se evapora el benceno. Se introduce el éster bruto, que es un aceite oscuro, a temperatura de 15 a 20° en una mezcla de 9,3 volúmenes de dimetilformamida y 14,3 volúmenes de oxicloriguro de fósforo y se calienta a 60° y agitando durante 5 horas. A continuación se vierte en agua helada, se añade cloroformo y se ajusta la mezcla a pH 6 con lejía de sosa cáustica. Se separa la fase clorofórmica, se la lava con agua, se la seca con sulfato sódico y se la concentra, lo que deja el aldehido bruto en forma de una miel consistente, 7,9 partes de este producto se calientan en reflujo durante 4 horas en 40 volúmenes de metanol, con 1,5 partes de dinitrilo de ácido malónico y 0,3 volúmenes de piperidina, lo que hace que pronto empiece a precipitarse un sedimento del colorante que tiene color anaranjado pardusco. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se separa por succión el precipitado, se lo lava con un poco de etanol al 95 % y se lo seca a 60°. Se obtienen 4,5 partes del colorante de la fórmula



5.

Análisis:	S calculado	7,3 %	S hallado	6,9 %		
	H	"	5,1 %	H	"	5,1 %
	C	"	60,3 %	C	"	60,3 %
	N	"	12,8 %	N	"	12,9 %

10.

La tabla que sigue abarca una serie de otros colorantes conformes a este invento, los cuales tiñen el poliéster o el acetato de celulosa con matiz amarilloverdoso. Estos colorantes se obtienen si se tra-

15.

tan los isocianatos de la columna I con los derivados de Nebeta-hidroxi-ctil-amino-benceno de la columna II, se formilan los productos según Vilsmeier y se condensan los aldhidos con los compuestos rescañados en la columna III, análogamente a las indicaciones del Ejemplo 1. La columna

20.

IV indica el tipo de fibra sobre la cual se obtuvo con los nuevos colorantes una tintura amarillo-verdosa.



Ejem- plo Nº	I	II	III	
5. 2			$CN-CH_2-CN$	Poli- éster
10. 3	"		$CN-CH_2-COOC_2H_5$	id.
15. 4			$CN-CH_2-SO_2-$	id.
20. 5			$CN-CH_2-CN$	id.
25. 6			$CN-CH_2-CN$	id.



5.
10.
15.
20.
25.

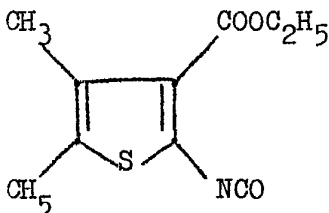
Ejem plo Nº	I	II	III	
7			CN-CH ₂ -CN	Poli- éster
8			CN-CH ₂ -CN	2 1/2- aceta to de celulo sa
9			CN-CH ₂ -SO ₂ -	id.
10)."/>	CN-CH ₂ -CN	id.
11			CN-CH ₂ -CN	id.
12			CN-CH ₂ -CN	Poli- éster

Los isocianatos empleados aquí se prepararon
del modo siguiente:

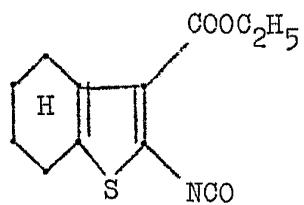


Síntesis de los isocianatos

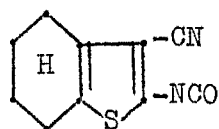
- En un matraz de sulfonación se saturan con fosgeno 250 volúmenes de clorobenceno, a temperatura de -10° a 0° C. Luego se añaden 2/10 moles de clorhidrato de 3-aminosulfolano y se irriga todavía con 250 volúmenes de clorobenceno. Con introducción constante de fosgeno, se calienta despacio a temperatura de 155 a 130° C y, a esta temperatura, se continua introduciendo fosgeno hasta que se ha originado una solución límpida. A continuación se barre con nitrógeno el fosgeno sobrante, se filtra la solución caliente y por último se elimina por completo el disolvente mediante destilación en vacío. El residuo está constituido por 3-isocianato-sulfolano y es suficientemente puro para el uso ulterior.
- De manera análoga se obtuvieron los isocianatos de las fórmulas siguientes:



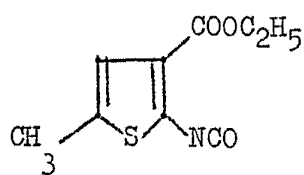
20.



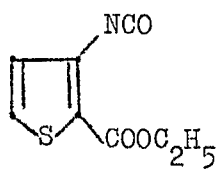
5.



10.



15.





Receta tintórea

1 parte del colorante obtenido se muere en húmedo con 2 partes de una solución acuosa al 50 % de la sal sódica del ácido dinaftilmctandisulfónico y se seca.

5. Se agita este preparado colorante con 40 partes de una solución acuosa al 10 % de un producto de condensación a base de alcohol octadecílico con 20 moles de óxido de etileno y se añaden 4 partes de una solución de ácido acético al 40 %. Diluyendo con agua, se prepara
10. con esta composición un baño tintóreo de 4000 partes. En este baño se introducen, a 50°, 100 partes de un tejido de fibra de poliéster, limpio, se aumenta la temperatura en el curso de media hora hasta 120-130° y se tiñe a esta temperatura durante una hora, en recipiente cerrado, a
15. continuación se enjuaga bien. Se obtiene una tintura amarilloverdosa intensa y pura, de excelente solidez a la luz y a la sublimación.

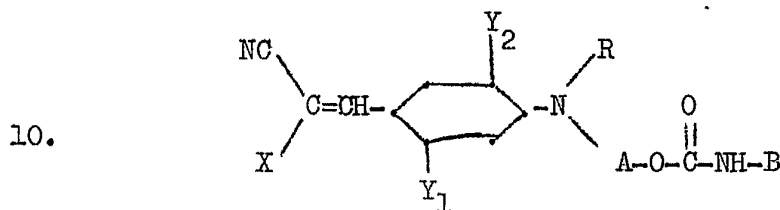


REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas n.ºs. 16444/66 del 16.11.66 y 15004/67

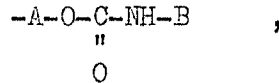
5. del 26.10.67.

1. Procedimiento para preparar colorantes ostirílicos insolubles en agua, de la fórmula



donde

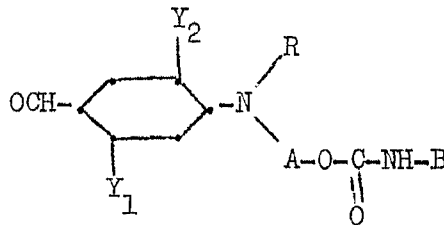
- X significa un grupo ciano, carboalcoxílico
15. Y_1 o Y_2 o arilsulfónico
- Y_1 e Y_2 significan un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico, alcoxílico o fenoxílico,
- R significa un grupo alquílico, fenalquílico, cianoalquílico, alcoxialquílico o aciloxialquílico o un radical de la fórmula
- 20.



5. A significa un grupo alquilénico y
B significa un radical heterocíclico, de preferencia hidrogenado, a lo menos parcialmente,
caracterizado por:

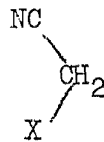
a) condensarse un aldehído de la fórmula

10.



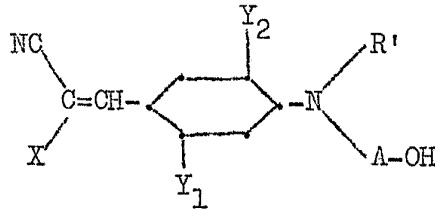
o su aldmina, con un compuesto de la fórmula

15.



o bien

b) condensarse un compuesto estirílico de la fórmula



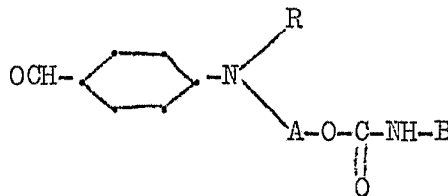
5. donde

R' significa un grupo alquílico, fenilalquílico, cianoalquílico, alcoxialquílico o aciloxialquílico o un radical de la fórmula -A-OH, mientras que

10. A, X, Y₁ e Y₂ tienen el significado que se les ha atribuido antes, con un isocianato heterocíclico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de un aldehído de la fórmula

15.

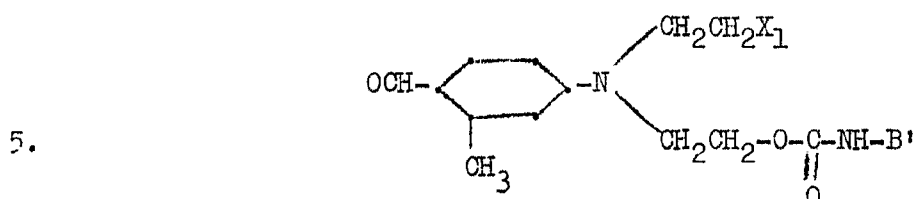


dónde

20. A, B y R tienen el significado que se les ha atribuido antes,

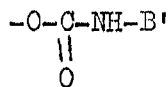


3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por partirse de un aldehído de la fórmula



donde

10. B' significa un radical (eventualmente sustituido por átomos de halógeno o grupos de alquilo, de alcoxilo, de éster carboxílico, de nitrilo, de amida carboxílica, de benzilo o de nitrofenilo) de un tiofeno o un sulfolano, mientras que
15. X₁ significa un átomo de hidrógeno o el radical



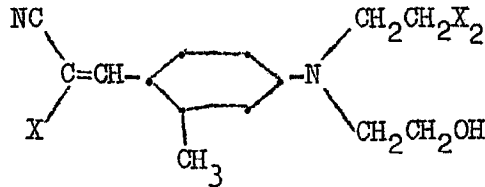
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por condensarse el aldehído con malondinitrilo.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por condensarse un compuesto estirílico de



la fórmula

5.



donde

X₂ significa un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxílico,

10. con un isocianato-tiofeno o -sulfolano, eventualmente sustituido por átomos de halógeno o grupos de alquilo, de éster carboxílico, de alcoxilo, de nitrilo, de amida carboxílica, de benzilo o de nitrofenilo.

6. Procedimiento para preparar colorantes estirílicos insolubles en agua.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Noviembre de 1967
p.a.

JAMÉ ISEB

Firmado: JOSE RODRIGUEZ