

Case 1-9569/+

Int. Cl.² C09B//D06P

14 Dic. 1976

CONCEDIDA

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

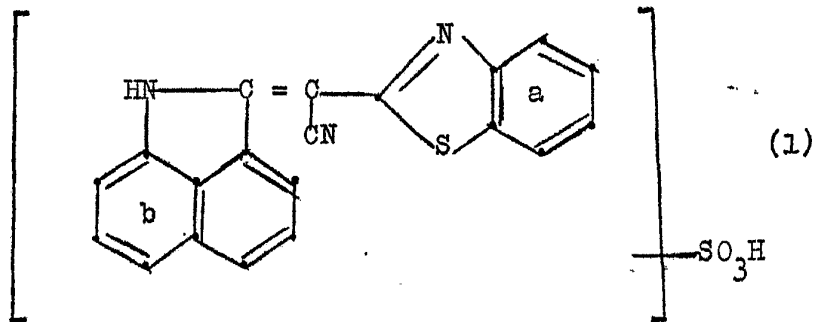
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES
CONTENIENDO GRUPOS DE ACIDO SULFONICO", a favor de la firma
suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a colorantes de la
fórmula

5.



en la que el anillo

10. b está constituido con 1 ó 2 de los substi-
tuyentes siguientes: sulfonamido; sulfo-

5. namido, o grupos sulfonamídicos cuyo átomo de nitrógeno es parte de un heterociclo pentagonal o hexagonal, substituidos en el nitrógeno con alquilo de peso molecular bajo, cicloalquilo o arilo; cloro o bromo, mientras el anillo
10. a puede llevar un anillo bencénico yuxtapuesto y eventualmente presentar 1 a 2 substituyentes no ionógenos; estos substituyentes son, por ejemplo: alquilo (eventualmente substituido), fenilo, alcoxilo o alquilmercapto de peso molecular bajo, fenoxilo, fenilmercapto, alcanofilo de peso molecular bajo, alcoxicarbonilo o alcóxialcoxicarbonilo,
15. sulfonilo de peso molecular bajo, sulfonamido y sulfonamido substituido en el nitrógeno con alquilo de peso molecular bajo, cicloalquilo o arilo; amino y mono- o di-alquil-
20. amino de peso molecular bajo, nitro, ciano, cloro o bromo.

25. En calidad de radicales alquílicos entran en cuenta los radicales insubstituidos de 1 a 8 átomos de C, que pueden ser lineales o ramificados, lo mismo que radicales alquílicos substituidos de 1 a 4, pero en particular 2, átomos de C. Substituyentes apropiados son, por ejemplo, el grupo ciano, los grupos alco- xílicos de peso molecular bajo y los radicales acílicos, especialmente los de la fórmula

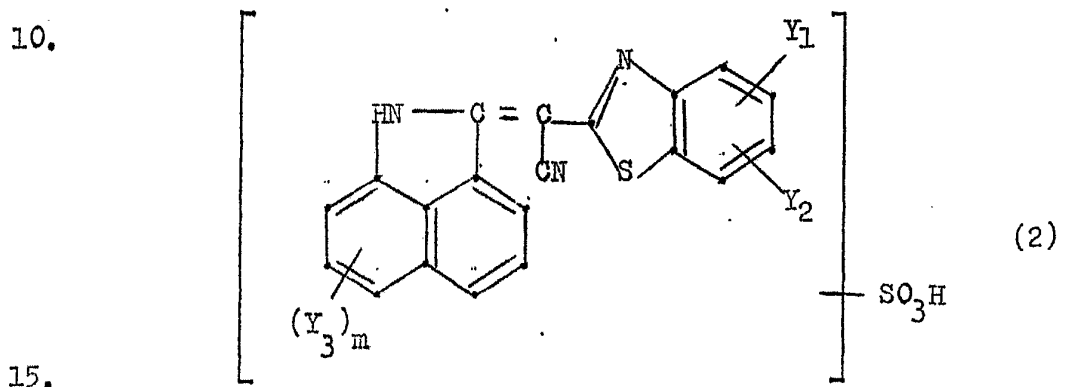
- CO - OR

en la que

R significa un grupo alquílico o alcoxi-
alquílico de peso molecular bajo.

5. La expresión "de peso molecular bajo" de-
signa aquí los radicales alquílicos y alcoxi-
alquílicos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente los nuevos colorantes co-
rresponden a la fórmula



en la que

- Y₁ significa hidrógeno, alquilo de peso molecu-
lar bajo, alcoxi de peso molecular bajo,
cianoetilo, un radical de la fórmula -C₂H₄-COOR
20. o -COOR (donde R es alquilo o alcoxi-
alquilo de peso molecular bajo), fenilo, cloro, bromo o
nitro,
Y₂ significa hidrógeno o alquilo de peso molecular
bajo,
25. Y₃ significa N,N-dialquilsulfonamido de peso mo-
lecular bajo, cloro o bromo

y

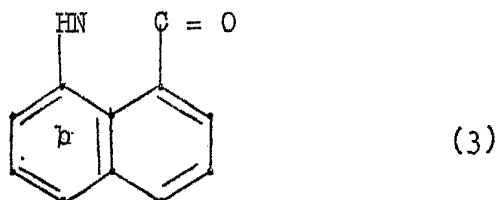
m es 1 ó 2.

De éstos tienen interés técnico especial aquellos en los que el anillo b está substituido con cloro o bromo o respectivamente Y₃ es bromo o cloro.

5.

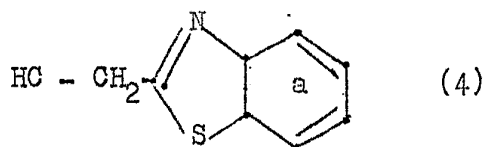
Los nuevos colorantes de la fórmula (1) se preparan condensando un compuesto de la fórmula

10.



con un compuesto de la fórmula

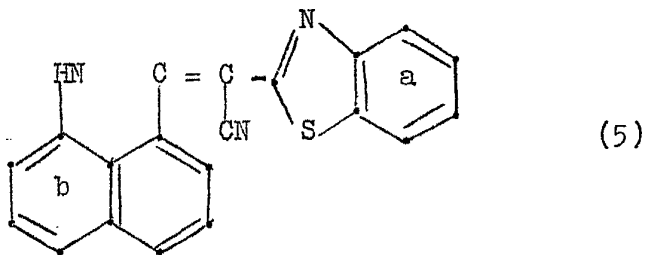
15.



y sulfonando, y la sulfonación se efectúa a voluntad en el producto de partida de la fórmula (4) o en el producto obtenido de la condensación, de la fórmula

20.

25.



La condensación se lleva a cabo convenien-

tamento en un disolvente inerte, a temperaturas entre 60 y 130°C y en presencia de un agente de condensación.

5. Disolventes apropiados son, por ejemplo, el tolueno, el xileno, los halobencenos (mono- o di-clorobenceno), el nitrobencono, el cloruro de etileno, el tetracloruro de carbono o el cloroformo.

10. En calidad de agentes de condensación entran en cuenta, por ejemplo, el oxiclорuro o el oxibromuro de fósforo, el tricloruro o el tribromuro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, el cloruro de tionilo o el fosgeno, bajo presión. Los productos de partida son conocidos y pueden prepararse por métodos ya de sí conocidos; por ejemplo, los de la fórmula (4), por el método descrito en C.A. 64127 m, 15. vol. 67 (1967).

20. La sulfonación se realiza por lo métodos ordinarios. En calidad de agente sulfonador entra en cuenta sobre todo el óleum que contiene de 0 a 50 % de SO₃ libre; pero también son posibles otros agentes sulfonadores, como, por ejemplo, el ácido clorosulfónico. De conveniencia se actúa a temperaturas de 10 a 50° C.

25. Los nuevos colorantes son aptos para teñir materiales textiles a base de poliamidas naturales, y en particular sintéticas, como lana, seda, nilón 6 o nilón 6,6. Dan tinciones de amarillo dorado hasta el anaranjado, iguales, brillantes y de colorido intenso, con buenas propiedades de resistencia a la luz, al decantizado, al frote, a la carbonización, a los alcalis, a los ácidos y en particular a la mojadura

5. (resistencia al lavado, al agua, al agua de mar, al sudor y al batinado). Estos colorantes tienen además buen poder de prensión y de migración. Otra ventaja más consiste en la capacidad de cubrir en la poliamida el barrado ocasionado por el material.

10. A diferencia de los compuestos más estrechamente equiparables, hechos de naftoestirilos y benzimidazoles, que se conocen por la DOS 2.064.103, con los nuevos colorantes se han logrado mejoras en la resistencia a la luz y al sudor, así como en el poder de prensión.

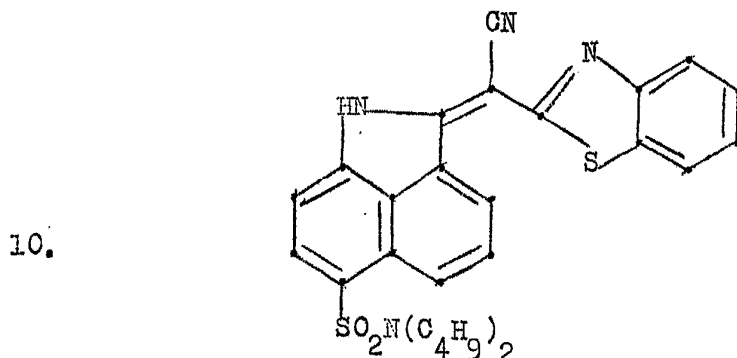
15. Comparados con el colorante que se obtiene por condensación de 4-naftilsulfonilnaftoestirilo y benzotiazolilacetamida y sulfonación consecutiva, conocido ya por la DOS 2.309.612, los nuevos colorantes manifiestan sobre todo superioridad en el poder de prensión y la resistencia a la luz. En este aspecto cabe destacar especialmente entre los compuestos reivindicados los hechos a base de 4-bromo- o 4-cloro-
20. -naftoestirilo.

25. En los ejemplos que siguen, las "partes" significan partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en °C. La relación entre parte en peso y volumen es la misma que entre el gramo y el centímetro cúbico.

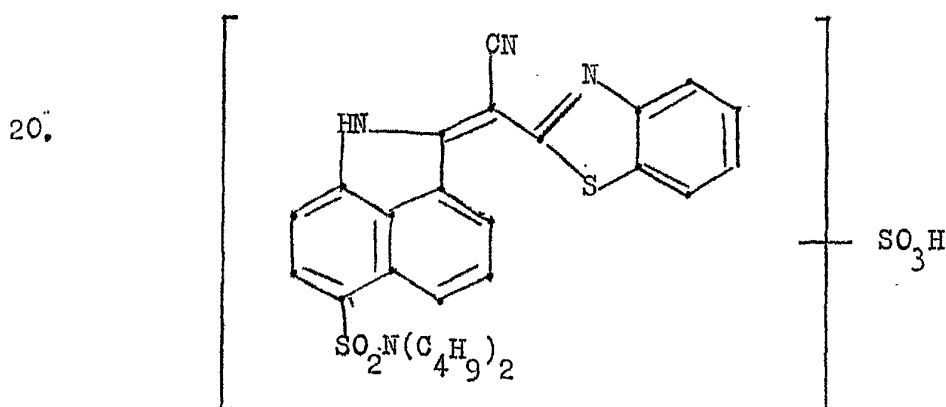
EJEMPLO 1

Se tratan a 95° con 7,2 partes de oxiclo-
ruro de fósforo 14,8 partes de naftoestiril-4-dibutil-
sulfonamida y 7,2 partes de cianometilbenzotiazol en

5. 60 partes de oxiclорuro de fósforo. Terminada la reacción, se trata con 80 partes de metanol la mezcla enfriada, se separa por filtración el precipitado, se le lava con metanol y se le seca. Se obtienen así 14,9 partes de un colorante de la fórmula



15. el cual se sulfona a continuación por vertimiento en una cantidad cinco veces mayor de óleum al 8,5 %, a la temperatura del ambiente. Después de neutralizar y de aislar mediante salificación y filtración, se obtienen 25,4 partes de un colorante de la fórmula

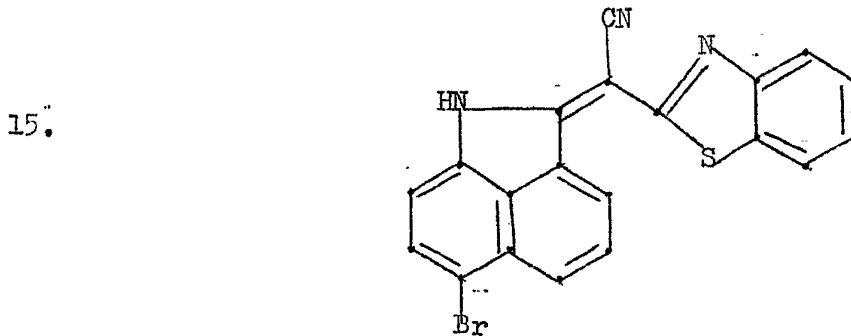


25. el cual tinte la poliamida de un anaranjado brillante

con excelentes propiedades de solidez.

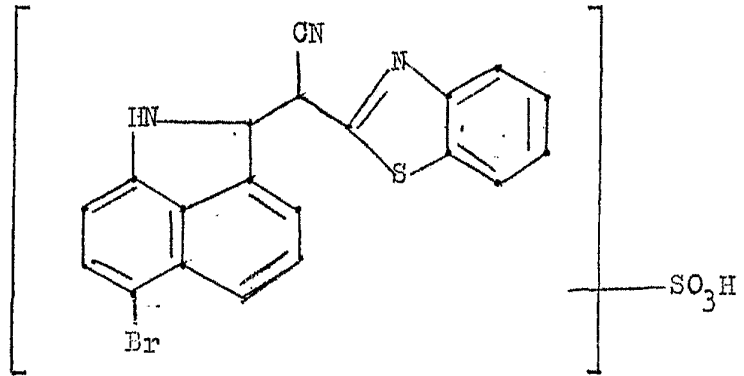
EJEMPLO 2

5. A 95°, se tratan con 3,6 partes de oxidloruro de fósforo 5,0 partes de 4-bromonaftoestirilo y 3,6 partes de cianometilbenzotiazol en 30 partes de clorobenceno y se continua agitando por una hora. Se filtra la mezcla reaccional enfriada, se lava el residuo con clorobenceno, se le seca y, para neutralizarlo, se lo renueva en amoniaco diluido. Después de 10. filtrar y secar, se obtienen 7,1 partes de un colorante de la fórmula



20. el cual se sulfona a continuación por vertimiento en una cantidad diez veces mayor de oleum al 3,5%, a la temperatura del ambiente. Después de neutralizar y de aislar mediante salificación y filtración, se obtienen 10,3 partes de un colorante de la fórmula

5.

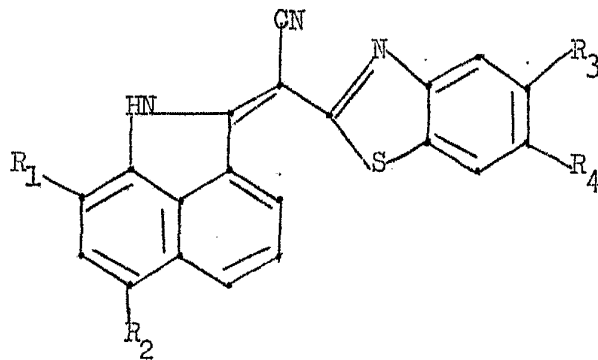


el cual tinte la poliamida de un anaranjado brillante con excelentes propiedades de solidez.

10.

Se obtienen colorantes de propiedades semejantes sulfonando los compuestos reseñados en la Tabla 1, los cuales se preparan de manera análoga a la de los Ejemplos 1 y 2 a partir de naftoestirilos y derivados de cianometilbentotiazol correspondientes.

15.

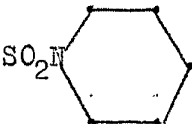
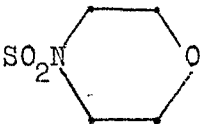
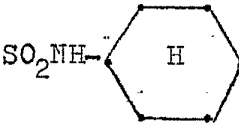
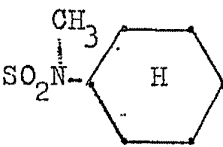
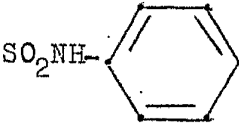
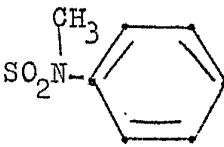


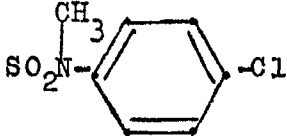
20.

Tabla 1

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Color sobre poliamida del compuesto sulfonado
H	Cl	H	H	anaranjado
Cl	Cl	H	H	"

25.

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Color sobre poliamida del compuesto sulfonado
	Br	Br	H	H	anaranjado
5.	H	SO ₂ NH ₂	H	H	"
	H	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	"
	H	SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	"
	H	SO ₂ N(C ₃ H ₇) ₂	H	H	"
	H	SO ₂ N(C ₅ H ₉) ₂	H	H	"
	H	SO ₂ N(C ₆ H ₁₃) ₂	H	H	"
10.	H	SO ₂ NHC ₄ H ₉	H	H	"
	H		H	H	"
15.	H		H	H	"
	H		H	H	"
20.	H		H	H	"
25.	H		H	H	"
	H		H	H	"

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Color sobre poliamida del compuesto sulfonado	
					
5.	H	H	H	anaranjado	
	SO ₂ N(CH ₃) ₂	H	H	"	
	SO ₂ N(C ₄ H ₉) ₂	H	H	"	
	H	Br	CH ₃	"	
	H	Br	H	CH ₃	"
10.	H	Br	Cl	H	"
	H	Br	H	Cl	"
	H	Br	H	OCH ₃	"
	Br	Br	H	OCH ₃	"
	Br	Br	CH ₃	H	"
15.	Br	Br	H	CH ₃	"
	H	Cl	CH ₃	H	"
	Cl	Cl	H	CH ₃	"

= . =

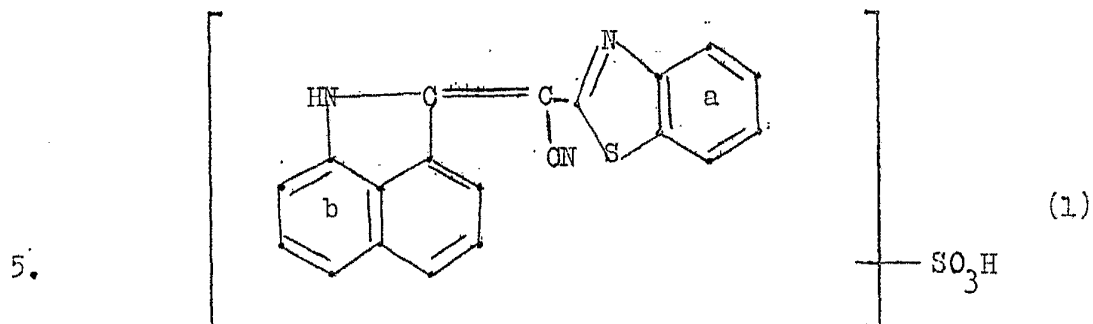
20.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 15368/74 del 19 de Noviembre de 1974.

25.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes conteniendo grupos de ácido sulfónico, de la fórmula general

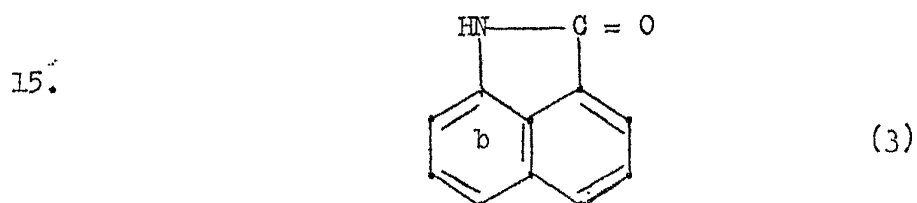


en la que el anillo

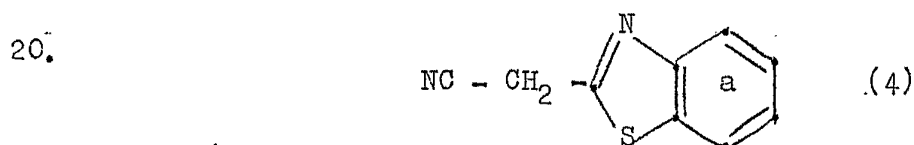
a puede llevar un anillo bencénico yuxtacondensado

y los anillos

10. a y b presentan eventualmente 1 a 2 substituyentes no ionógenos, caracterizado por condensarse un compuesto de la fórmula

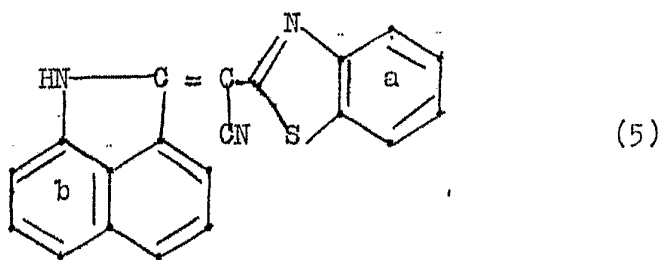


con un compuesto de la fórmula



y sulfonarse el compuesto obtenido, de la fórmula

5.

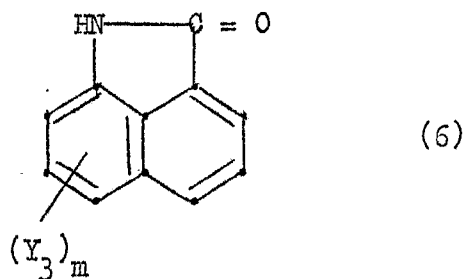


o bien, antes de la condensación, el compuesto de la fórmula (4).

10.

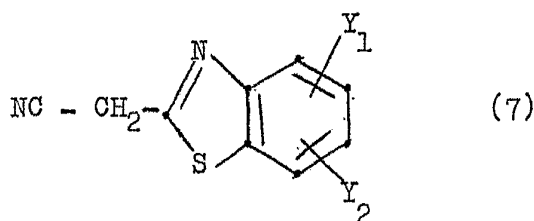
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado, en una forma particular de su realización, por condensarse entre sí un compuesto de la fórmula

15.



y un compuesto de la fórmula

20.



donde

25.

Y₁ significa hidrógeno, alquilo de peso molecular bajo, alcoxilo de peso molecular bajo, cianoctilo, un radical de la fórmula -C₂H₄-COOR o -COOR (en el que R es alquilo

- o alcoxialquilo de peso molecular bajo),
 fenilo, cloro, bromo o nitro,
 Y_2 significa hidrógeno o alquilo de peso molecular bajo,
 Y_3 significa N,N-dialquilsulfonamido de peso molecular bajo, cloro o bromo
 y
 m es 1 ó 2,

y sulfomarse el compuesto obtenido de la fórmula

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por partirse de un compuesto de la fórmula (6) en el que Y_3 es cloro o bromo.

15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por sulfonarse con oleum los compuestos de las fórmula (5) o (8).

5. Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes conteniendo grupos de ácido sulfónico.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 Noviembre 1975

p. a.

JAIMÉ HERNÁNDEZ

p. p.

Firmado: JOSÉ L. MORA