

296803

PATENTE DE INVENCION

Your Order No. FA/15831

R.D. File 5400-910.



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la obtención de nuevos tintes  
benzotiazolilazonaftólicos".

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en 61, Broadway, New York 6, N.Y., EE.UU. de  
América.

- - - - -

Este invento se refiere a compuestos  
monoazólicos insolubles en agua.

5. Durante los últimos años los polímeros de  
α-olefinas, tales como etileno y propileno, se han  
obtenido en cantidades continuamente crecientes y en



296803

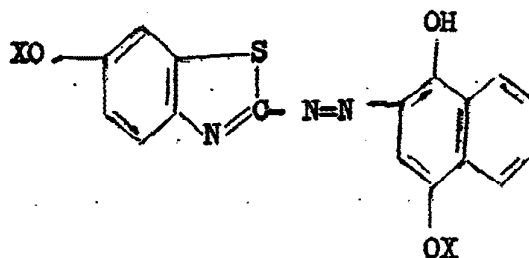
- grados cada vez superiores, y a causa de sus muchas características interesantes, que comprenden la resistencia mecánica, la elevada elasticidad, la resistencia a los disolventes y a otros materiales, han encontrado numerosas utilizaciones, tal como películas, filamentos, hebras, tejidos, cuerdas y productos moldeados. Sin embargo, a causa de su extremada inercia química y de sus naturaleza hidrófoba, estos materiales acusan una pequeña afinidad para los tintes y pigmentos generalmente disponibles para la coloración de los materiales naturales y sintéticos. Así, los intentos para la coloración de polímeros de  $\alpha$ -olefinas por la introducción de pigmentos en la resina, por ejemplo en mezcladores Banbury o aparatos de extrusión de compuestos, no han sido completamente satisfactorios por la dificultad de obtener dispersiones adecuadas del pigmento en la resina. Aunque se ha comprobado que los tintes dispersados proporcionan tonalidades ligeras o medias en las poli- $\alpha$ -olefinas, la resistencia a la luz y al lavado de dichas coloraciones, dejan mucho que desear. La receptividad de los polímeros para clases conocidas de tintes se ha mejorado por injerto o introduciendo de otro modo cadenas polímeras con grupos funcionales, en la poliolefina. Sin embargo, estas medidas, aunque con éxito, aumentan el coste de la fibra resultante. Este invento proporciona nuevos tintes monoazoicos, a saber, 2-(6-alcoxi-2-benzotiazolilazo)-4-alcoxi-1-naftoles, insolubles en agua, útiles para teñir poliolefinas que contengan un metal formador de complejos Werner, en tonalidades azul brillante de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

296803



resistencia excepcional.

Los nuevos tintes pueden representarse por la fórmula siguiente:

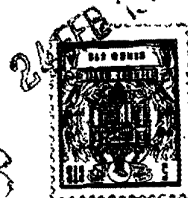


5. en la que X representa un grupo alquilo inferior, y los nucleos aromáticos pueden contener substituyentes que no comuniquen la solubilidad en agua, tales como alquilo inferior, alcoxi, halogeno, nitro o carboxi-amida, especialmente en el nucleo benzotiazol; un substituyente 5-cloro o, en el nucleo naftalénico, substituyentes cloro en las posiciones 5 y 8.

10. Estos nuevos tintes pueden prepararse por métodos conocidos para la preparación de tintes mono-azoicos. Con preferencia, un 2-amino-6-alcoxi-benzotiazol, se diazotiza y luego se acopla en un 4-alcoxi-1-naftol en medio acuoso alcalino. El producto es prácticamente insoluble en la mezcla de reacción y puede aislarse convenientemente de esta por filtración o medios análogos. El producto aislado, puede prepararse para su empleo como tinte dispersado, por mezclas con agentes de dispersión y la composición de tinte aplicarse del mismo modo que los tintes dispersados conocidos.

15. Los nuevos tintes tienen la sorprendente propiedad de teñir polímeros normalmente sólidos de  $\alpha$ -olefinas con 2 a 3 átomos de carbono y que contengan metal formador de complejos Werner, en tonalidades azul

20. 25.



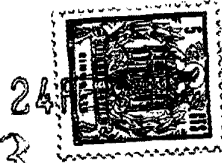
brillante de excelente resistencia. Los tintes correspondientes, derivados de 1-naftol en lugar de 4-alcoxi-1-naftol, proporcionan tonalidades algo más débiles de resistencia inferior.

5. Como ejemplos de componentes benzotiazol para utilizarse en la preparación de los nuevos tintes pueden citarse los siguientes: 2-amino-6-metoxibenzotiazol, 2-amino-6-etoxibenzotiazol, 2-amino-6-n-butoxibenzotiazol, 2-amino-6-propoxibenzotiazol, 2-amino-6-hexoxibenzotiazol, 2-amino-6-etoxi-4-etilbenzotiazol, 2-amino-4-cloro-6-etoxibenzotiazol, 2-amino-5,6-dimetoxibenzotiazol, 2-amino-6-metoxi-4-N-metilsulfamilbenzotiazol, y 2-amino-6-etoxi-5-nitrobenzotiazol.
- 10.

15. El componente 4-alcoxi-1-naftol puede ser, por ejemplo, uno de los siguientes:

- 4-metoxi-1-naftol, 4-etoxi-1-naftol, 4-propoxi-1-naftol, 4-butoxi-1-naftol, 4-hetoxi-1-naftol, 5-nitro-4-etoxi-1-naftol, 6-bromo-4-metoxi-1-naftol, 4-etoxi-8-N-metilsulfamil-1-naftol, 8-N,N-dietilsulfamil-4-metoxi-1-naftol, 5,8-dicloro-4-metoxi-1-naftol, o 5,7-dibromo-4-etoxi-1-naftol.
- 20.

25. Los nuevos tintes son prácticamente insolubles en el baño de tinte acuoso, que con preferencia se mantiene a un pH de 5 ó inferior. Se aplican como dispersiones acuosas como la clase bien conocida de "tintes dispersados". Estos tintes, como es sabido, están en un estado finamente dividido, y corrientemente se favorecen por la mezcla íntima con agentes de dispersión y otros accesorios de inyección. Los agentes de dispersión pueden ser de la clase anionica, cationica o,
- 30.



con preferencia no-<sup>296803</sup>ionica.

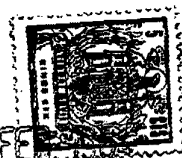
5. La proporción de tinte empleada con respecto a la cantidad de material poliolefínico a teñir, puede variar entre amplios límites. La proporción especial a utilizar, dependerá en grado especial, de la intensidad de tonalidad deseada. En muchos casos, las intensidades elevadas pueden obtenerse con proporciones de 0,5%, y éstas intensidades son susceptibles de aumentar aunque poco, en tonalidad elevando la concentración del tinte hasta 2% o más. Las tonalidades ligeras, pueden obtenerse empleando proporciones tan reducidas como 0,05% o menos del tinte.
- 10.

15. Aunque los nuevos compuestos de este invento son de valor especial como colorantes para propileno que contenga metal formador de complejos. Werner, pueden usarse también para dar tonalidades azul brillante de excelente resistencia, a otras fibras sintéticas por ejemplo esteres de celulosa (tal como "Arnel"), poliesteres (por ejemplo "Dacron"), o poliamidas ("Nylon").
- 20.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento. Las temperaturas se indican en grados centígrados y las partes y porcentajes son ponderales salvo indicación en contra.

25.  EjemPlo 1 - Una mezcla de 38,8 partes de 2-amino-6-etoxi-benzotiazol, 32 partes de ácido sulfúrico al 100% y 76 partes de agua, se vertió en 1030 partes de ácido sulfúrico de 50° Be y la masa se enfrió a 5°C. A esto se añadieron 300 partes de ácido nitrosil-sulfúrico (preparado disolviendo 93 partes
- 30.

2968034



de nitrito sódico en 1200 partes de ácido sulfúrico al 100%) en una hora, y la mezcla se agitó durante dos horas. El exceso de ácido nitroso se destruyó a continuación con ácido sulfámico. La solución se dividió en dos partes iguales.

5.

A) Una parte de la solución diazónica se añadió, durante una dos horas, a una solución filtrada y fría (inferior a 5°C) de 14,5 partes de 4-metoxi-1-naftol, 20 partes de carbonato sódico, alrededor de 15 partes de sosa cáustica acuosa de 50° Be en 500 partes de agua. La mezcla de acoplamiento se conservó a una temperatura inferior a 10° y se mantuvo alcalina por la adición de sosa cáustica acuosa de 50° Be.

10.

Después la mezcla agitada se permitió que se calentara a la temperatura ambiente y la masa se agitó durante unas 16 horas. La pasta resultante se filtró y la torta del filtro se amasó nuevamente con agua caliente, durante unos 30 minutos. La masa se filtró y la torta se lavó con 1000 partes de agua caliente y luego con 500 partes de solución de cloruro sódico acuoso al 20% y que contenía 0,5% de hidróxido sódico. La torta lavada se amasó de nuevo en 1000 partes de agua durante 30 minutos, la masa se neutralizó para el Amarillo Nitrazina, por adición de ácido clorhídrico de 20° Be, y la pasta resultante, después de agitarse durante 16 horas,

15.

se filtró y se lavó con agua hasta eliminar el ion cloruro. El producto, 2-(6-etoxi-2-benzotiazolilazo)-4-metoxi-1-naftol, era un polvo blanco que fundía a 152°-160°. Teñía el polipropileno que contenía 0,12% de un compuesto de níquel calculado al estado de níquel,

20.

25.

30.



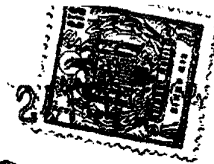
296803

en un tono azul brillante energético de excelente resistencia a la luz, al lavado y a los disolventes para la limpieza en seco. Este producto teñía también el "Nylon" y el "Arnel" en tonos oscuros.

5. B) La parte restante de la solución diazoica se acopló en 1-naftol, prácticamente por el mismo procedimiento. El producto monoazoico resultante se aplicó a polipropileno del tipo indicado, pero proporcionó tonalidades azules relativamente débiles, de resistencia más reducida para la luz, que el producto de la parte A de este Ejemplo.
- 10.

EJEMPLO 2 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, parte A, con la excepción de que en lugar de 2-amino-6-etoxibenzotiazol, se utilizó una cantidad equivalente de 2-amino-6-metoxi-benzotiazol. El producto monoazoico resultante, 2-(6-metoxi-2-benzotiazolilazo)-4-metoxi-1-naftol, teñía el polipropileno con 0,12% de un compuesto de níquel, calculado al estado de níquel, en tonalidades azul brillante energéticas, de excelentes características de resistencia. Este polipropileno teñido, era prácticamente imposible de distinguir del polipropileno teñido con el tinte completamente análogo preparado en el Ejemplo 1, parte A.

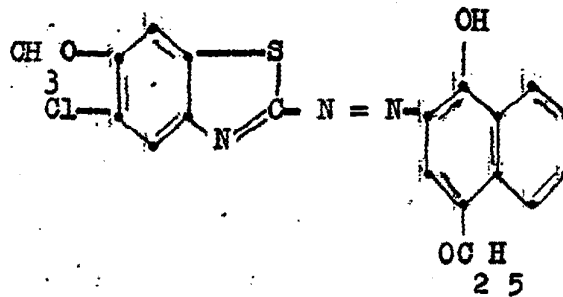
- 15.
- 20.
25. EJEMPLO 3 - Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, parte A, con la única excepción de que en lugar de 4-metoxi-1-naftol, se utilizó como componente de acoplamiento, una cantidad equimolecular de 5,8-dicloro-4-metoxi-1-naftol. El producto monoazoico resultante, 2-(6-etoxi-2-benzotiazolilazo)-5,8-cloro-
- 30.



296803

-4-metoxi-1-naftol, produjo tonalidades azules brillantes energicas con un tinte ligeramente rojizo, de excelente resistencia, en el polipropileno del tipo mencionado.

5. EJEMPLO 4 - Una parte del tinte monoazoico insoluble en agua; de la fórmula:



10. preparado acoplado 2-amino-5-cloro-6-metoxibenzo-  
 tiazol, diazotizado con 4-etoxi-1-naftol, en solución  
 alcalina de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1,  
 A, anterior, se molió con 5 partes de glicol dietilénico  
 se añadió y/o 1 parte de Triton X-100 (eter isooctilfenilico de glicol polioxietilénico). Después de  
 agregar alrededor de 4000 partes de agua caliente (40°),  
 se introdujeron 100 partes de polipropileno isotáctico  
 15. (que contenía un compuesto orgánico de níquel en la  
 proporción de alrededor de 0,12% de níquel) en el baño  
 de teñido, y se trataron con éste mientras se calentaba  
 gradualmente hasta la ebullición. La tinción se  
 continuó a ebullición, durante 1 hora. La fibra teñida  
 20. se retiró del baño, se lavó perfectamente en una solución  
 al 0,25% de jabón, a 60°, se enjuagó o aclaró con

296803



agua caliente, y se secó. La fibra se coloreó en un tono azul brillante que tenía una excelente resistencia a la luz, al lavado, a los disolventes para la limpieza en seco y a la desaparición del color.

5.

Estos resultados muestran que los nuevos tintes benzotiazolilazonaftol tienen las poliolefinas que contienen metal formado de complejos Werner, en tonalidades elevadas de excelente resistencia.

N O T A

10.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha de 28 de febrero de 1963, nº 261.862, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de nuevos tintes benzotiazolilazonaftólicos"; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

25.

1º.- Procedimiento para la obtención de nuevos tintes benzotiazolilazonaftólicos útiles para teñir poli- $\alpha$ -olefinas, que contengan metal formador de complejos Werner, caracterizado porque un 6-alcoxi-2-amino-benzotiazol diazotizado, se acopla con un

30.

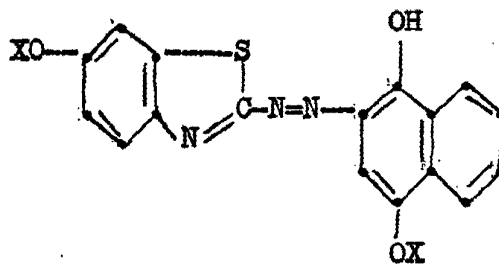
296803



4-alcoxi-1-naftol, para producir un 2-(6-alcoxi-2-benzotiazolilazo)-4-alcoxi-1-naftol, libre de substituyentes que favorezcan la solubilización en agua.

2ª.- Procedimiento, según reivindicación

5. 1ª, caracterizado porque se produce un tinte de fórmula



en la que X es un grupo alquilo inferior, con preferencia metilo o etilo, y los núcleos aromáticos pueden contener substituyentes alquilo, alcoxi, halogeno, nitro o carboxiamida, especialmente un substituyente 5-cloro en el nucleo benzotiazol, o 5- y 8-cloro-substituyentes en el nucleo naftalénico.

10.

3ª.- Procedimiento para la obtención de

nuevos tintes benzotiazolilazonaftólicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15. Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

24 FEB. 1964

ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER