

419548

11



P.- 55.380

Case 3187. 29-TI

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

establecida en Park 80 Plaza West-1, Saddle Brook,  
Nueva Jersey 07662, Estados Unidos  
de América.

Por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE INDAZOLES  
SUSTITUIDOS"

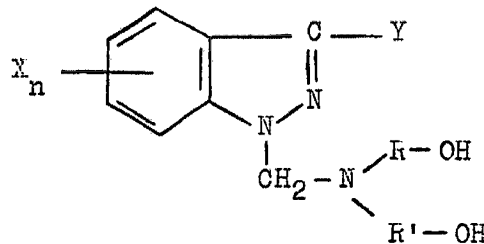
(Clase Internacional C07d)

POOR  
QUALITY



Este invento se refiere a N-(indazolil-N<sup>1</sup>-metil)  
-dialcanolaminas y a la utilización de estos compuestos  
para reprimir el crecimiento de bacterias, hongos y otros  
microorganismos.

De acuerdo con este invento, se ha encontra-  
do que ciertas N-(indazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dialcanolaminas  
tienen una actividad desusada y valiosa como biocidas.  
Estos compuestos pueden ser representados por la fórmula  
estructural



en donde X representa cloro, bromo, flúor, yodo, nitro,  
amino, acetamino, (clorobenciliden)amino, (bromobenciliden)  
amino, (fluorobenciliden)amino o (yodobenciliden)amino;  
Y representa hidrógeno, cloro, bromo, flúor o yodo;  
R y R' representan cada uno un grupo alcohileno que tie-  
ne 1 a 8 átomos de carbono; y n representa un número den-  
tro del margen de 0 a 3.

Ilustrativos de estos compuestos son los si-

25  
12.9.73



5 guientes: N-(indazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dietanolamina, N-(3-  
-cloroindazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dipropanolamina, N-(3-bromo-  
-5,6-dinitroindazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dioctanolamina, N-(3,5-  
-difluoroindazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dibutanolamina, N-(3,6-diyo-  
doindazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dihexanolamina, N-(6-acetamino-in-  
dazolil-N<sup>1</sup>-metil)dipropanolamina, N-(4,7-diaminoindazo-  
lil-N<sup>1</sup>-metil)-dimetanolamina, N- $\sqrt{6}$ -(clorobenciliden)-aminoindazolil-N<sup>1</sup>-metil/etanolpropanolamina, N-(4,5,7-tricloro-  
10 roindazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dietanolamina, N- $\sqrt{3}$ -cloro-6-(para-bromo-  
benciliden)-aminoindazolil-N<sup>1</sup>-metil/-propanolbutanolami-  
na, N-(3,4,5,7-tetrabromoindazolil-N<sup>1</sup>-metil)-metanolpro-  
panolamina, y similares.

15 Son particularmente eficaces en calidad de bio-  
cidas los compuestos que tienen la estructura arriba men-  
cionada en que X representa cloro o nitro, Y representa  
cloro o hidrógeno, y R y R' representan cada uno un gru-  
po alcohileno que tiene 2 ó 3 átomos de carbono. Entre  
los compuestos preferidos se encuentran N-(3-cloroinda-  
20 zolil-N<sup>1</sup>-metil)-dietanolamina, N-(5,7-dicloroindazolil-  
-N<sup>1</sup>-metil)-dietanolamina, N-(3,5,7-tricloroindazolil-N<sup>1</sup>-  
-metil)-etanolpropanolamina, N-(3,5,7-tricloroindazolil-  
-N<sup>1</sup>-metil)-dipropanolamina, N-(3-cloro-6-nitro-indazolil-  
-N<sup>1</sup>-metil)-dipropanolamina, y N-(5,6-dinitroindazolil-N<sup>1</sup>-  
25 -metil)-dipropanolamina.

12.9.73

Los nuevos compuestos pueden ser preparados por



cualquier método apropiado y conveniente. Por ejemplo, pueden ser preparados calentando un N<sup>1</sup>-hidroximetilindazol con la apropiada alcanolamina. La reacción se lleva a cabo generalmente en un disolvente, tal como tolueno, acetona o tetrahidrofurano, a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción.

Las N-(indazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dialcanolaminas pueden ser utilizadas para inhibir o evitar el crecimiento de una amplia variedad de hongos y bacterias.

En una forma de realización preferida del invento, las nuevas aminas se utilizan para comunicar resistencia a los hongos y a las bacterias a composiciones de revestimiento de superficies, incluyendo tanto sistemas de revestimiento a base de disolventes orgánicos como también sistemas de revestimiento a base de agua. Son particularmente valiosas estas aminas en calidad de agentes biocidas en revestimientos que contienen como aglutinante resinoso o bien un material oleorresinoso o un polímero por adición lineal sintético insoluble en agua.

Entre las composiciones de revestimiento de superficies en las que pueden utilizarse los compuestos de este invento en calidad de biocidas se encuentran sistemas a base de disolventes orgánicos que contienen aglutinantes oleorresinosos tales como aceites secantes,

12.9.73



11 Oct 1973

por ejemplo aceite de linaza, aceite de tung, aceite de soja, aceite de ricino deshidrogenado, aceite de alazor o aceite de pescado, aceites secantes densificados; mezclas de aceites secantes o aceites secantes densificados con un componente de resina tal como colofonia tratada con cal, una colofonia esterificada con alcohol polivalente, o una resina fenólica; barnices oleorresinosos formados calentando una de las resinas antes mencionadas con uno o más aceites secantes o aceites secantes densificados; resinas alcídicas, que son productos resinosos que resultan de la reacción de un alcohol polivalente tal como pentaeritrita o glicerina, con un ácido dicarboxílico, tal como anhídrido ftálico, y ácidos grasos; y mezclas de los mismos.

5  
10  
15  
20  
25  
12.9.73

Las nuevas aminas pueden ser utilizadas también en calidad de agente biocida en dispersiones acuosas que contienen desde alrededor de 10% hasta 60% en peso de un aglutinante resinoso insoluble en agua que es un aglutinante oleorresinoso tal como arriba se ha definido, un aglutinante de polímero de adición lineal sintético o una mezcla de un aglutinante oleorresinoso y un aglutinante de polímero de adición lineal sintético. Las dispersiones acuosas de polímeros de adición lineales sintéticos son preparadas normalmen-



te mediante la polimerización en emulsión de compues-  
tos etilénicamente insaturados, especialmente los de  
carácter monoetilénicamente insaturado, si bien pueden  
utilizarse en cierta extensión butadieno, clorobutadie-  
5 no e isopreno. Ilustrativos de los polímeros de adición  
lineales sintéticos que pueden utilizarse en calidad  
de aglutinante resinoso en las dispersiones acuosas  
son poli(acetato de vinilo); poli(butirato de vinilo);  
poli(cloruro de vinilo); copolímeros de acetato de  
10 vinilo con acrilonitrilo; copolímeros de cloruro de  
vinilo con acetato de vinilo, acrilonitrilo o cloruro  
de vinilideno; polietileno; poliisobutileno; poliestire-  
no; copolímeros de estireno con anhídrido maleico o  
butadieno; copolímeros de acrilonitrilo con butadieno;  
15 copolímeros de ésteres de ácido metacrílico de alcoho-  
les que tienen 1 a 8 átomos de carbono con acetato de  
vinilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo o estireno;  
copolímeros de ésteres de ácido acrílico de alcoholes  
que tienen de 1 a 8 átomos de carbono con acetato de vi-  
20 nilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, o estireno; y  
mezclas de los mismos.

Sólo necesita estar presente en las composi-  
ciones de revestimiento de superficies una pequeña can-  
tidad de la N-(indazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dialcanolemina.  
25 Una cantidad tan pequeña como 0,10% en peso de uno o

12.9.73



más de estos compuestos, basado en el peso de la composición, aportará una mejora apreciable en la resistencia de las composiciones frente al ataque por hongos y bacterias. Puede utilizarse tres por cien o más, pero estas cantidades mayores no proporcionan en general ninguna mejora adicional en las propiedades de las composiciones de revestimiento de superficies y por este razón no se utilizan de modo ordinario. En la mayor parte de los casos se utiliza alrededor de 1% a 2% del compuesto biocida, basado en el peso de la composición.

El invento es ilustrado adicionalmente por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1.

Una mezcla de 18,3 g (0,1 moles) de N<sup>1</sup>-hidroximetil-3-cloroindazol, 10,5 g (0,1 moles) de dietandamino, y 150 ml de tolueno fue calentada a su temperatura de reflujo hasta que se hubieron desprendido 1,8 ml (0,1 moles) de agua. Esta mezcla última fue calentada a su temperatura de reflujo durante una hora adicional, fue enfriada en un baño de hielo y luego filtrada. El producto fue lavado con tolueno y secado a 40°C a presión reducida. Se obtuvieron 26,1 g (97% de rendimiento) de N-(3-cloroindazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dietanolemina, que era un sólido blanco que fundía

12.9.73



17 OCT. 1973

a 102,5<sup>o</sup>-106,5<sup>o</sup>C y contenía 12,3 % de Cl (calculado 13,1 % de Cl).

Ejemplo 2.

Una mezcla de 21,7 g (0,1 moles) de N<sup>1</sup>-hidroximetil-dicloroindazol, 10,5 g (0,1 moles) de dietan-  
amina y 150 ml de tolueno fue calentada a su temperatura de reflujo hasta que se hubieron desprendido 1,8 ml (0,1 moles) de agua. Esta mezcla última fue calentada a su temperatura de reflujo durante quince minutos adicionales después de lo cual se separaron por destilación en vacío a 70<sup>o</sup>C 75 ml de disolvente y el concentrado fue enfriado. Los sólidos separados fueron aislados por filtración, lavados con tolueno frío y el producto filtrado y los líquidos de lavado combinados fueron concentrados hasta sequedad en vacío para aislar el producto. Se obtuvieron 21,4 g (70,5% de rendimiento) de N-(5,7-dicloroindazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dietanolamina, que era un semisólido de color amarillo y contenía 24,1% de Cl (calculado 23,4 % de Cl).

Ejemplo 3.

A. Una pintura en emulsión a base de poli(acetato de vinilo) fue preparada mezclando entre sí los siguientes materiales:

12.9.73



Partes en peso

	Agua	280
	Pirofosfato de potasio	3
	Metasilicato de calcio	135
5	Dióxido de titanio (rutilo)	220
	Solución acuosa al 2% de metilcelulosa	200
	Dietiléter de dietilenglicol	37
	Dispersión acuosa al 55% de poli (acetato de vinilo)	350
10	B. Se preparó una pintura acrílica mezclando entre sí los siguientes materiales:	

Partes en peso

	Agua	250
	Resina de ácido acrílico (100% de sólidos) (Acryloid B-66)	385
15	Monoéter de etilenglicol	259
	Dióxido de titanio	143
	Silicato de aluminio	45
	Silicato de magnesio	98

20 C. Una pintura para viviendas en exteriores fue preparada mezclando entre sí los siguientes materiales:

Partes en peso

	Carbonato de plomo básico	288
	Oxido de zinc	232
25	Dióxido de titanio (rutilo)	149
12.9.73	Telco	260



Partes en peso

	Aceite de linaza	242
	Aceite de linaza densificada	114
	Esencia mineral (trementina mineral)	114
	Agente contra la formación de pieles (Exkin 2)	2
5	Naftenato de manganeso (6% de Mn)	2,27
	Naftenato de plomo (24% de Pb)	11,3

D. A muestras de estas pinturas se añadió 2% en peso de uno de los compuestos de este invento o 2% en peso de un biocida comparativo.

10 Ejemplo 4.

La pintura acrílica, la pintura de poli(acetato de vinilo) y la pintura a base de aceite cuya preparación se describe en el Ejemplo 3 fueron evaluadas por medio de un análisis de difusión en agar. En este ensayo se inocula 15 agar con el organismo de ensayo, la pintura tratada es colocada en una cavidad excavada en el agar, y después de incubación a 28°C y una humedad relativa de 85-95% se mide la actividad del biocida por las zonas de inhibición. Los 20 compuestos biocidas ensayados y los resultados obtenidos están dados en la siguiente tabla. En esta tabla

- ZO - Zona de inhibición en mm
- O - Ningún crecimiento; ninguna zona de inhibición
- Tr - Trazas de zona de inhibición
- - No ensayado

25 Bacteria A - Bacillus subtilis

12.9.73



- B - Aerobacter aerogenes
- C - Pseudomonas aeruginosa
- Hongo D - Pullularia pullulens
- E - Penicillium crustosum
- F - Aspergillus niger

5

Los compuestos ensayados y los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla.

TABLA

Biocida	Pintura	pH	Bacterias				Actividad biocida	
			A	B	C	D	E	Hongos
Producto del Ejemplo 1	Acrílica	9.0	Tr	0	ZO-5	ZO-1	ZO-1	ZO-1
	PAV	8.3	ZO-5	ZO-2	ZO-4	ZO-1	ZO-3	Tr
	Aceite	---	--	--	--	ZO-1	ZO-1	Tr
Producto del Ejemplo 2	Acrílica	9.1	ZO-1	Tr	ZO-1	0	0	Tr
	PAV	8.0	ZO-1	Tr	Tr	ZO-1	ZO-2	Tr
	Aceite	---	--	--	--	Tr	ZO-1	Tr
Bis(fenilmercuri)-dodecilsuccinato (Super Ad-it)	Acrílica	8.4	ZO-9	ZO-5	ZO-5	ZO-8	ZO-3	ZO-9
	PAV	6.9	ZO-10	ZO-8	ZO-5	ZO-10	ZO-6	ZO-17
	Aceite	---	--	--	--	ZO-7	ZO-4	ZO-10

Cada una de las otras N-(indazolil-N<sup>1</sup>-metil)-dialcanolaminas aquí descritas puede ser utilizada de una manera similar para proteger composiciones de revestimiento de superficies contra el deterioro resultante del ataque por hongos y bacterias.

12.9.73



5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 20 de Noviembre de 1972, bajo el Nº 308.156, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

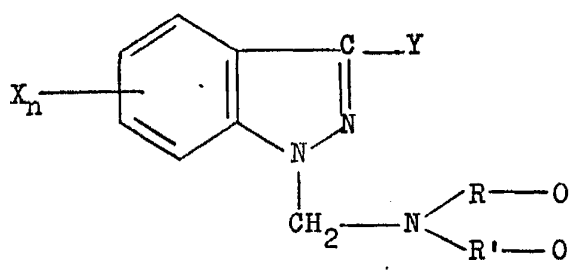
20

1ª.- Procedimiento para la preparación de indazoles sustituidos que tienen la fórmula estructu  
ral

25

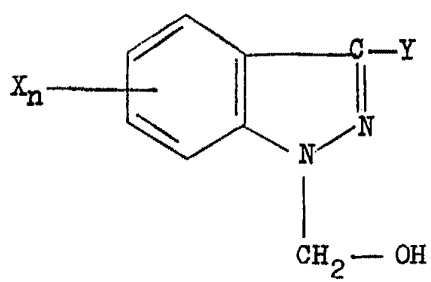


5



en donde  $X$  representa halógeno, nitro, amino, aceta-  
10 mino, o (halobencilideno)amino;  $Y$  representa hidróge-  
no o halógeno  $R$  y  $R'$  representan cada uno de ellos  
un grupo alcohileno que tiene 1 a 8 átomos de carbo-  
no; y  $n$  representa un número en el intervalo de 0 a  
3 que corresponde calentar una mezcla de reacción  
15 que contiene un  $N^1$ -hidroximetilindazol que tiene la  
fórmula estructural

20



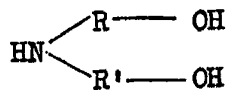
25

3-10-73



en donde X, Y y n tienen los significados antes indi  
cados, una alcanolamina que tiene la fórmula estruc-  
tural

5

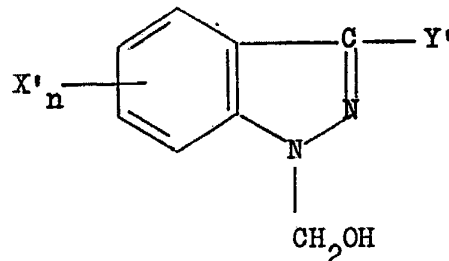


en donde R y R' tienen los significados antes mencio-  
nados, y un disolvente orgánico a la temperatura de  
reflujo de la mezcla de reacción.

10

2ª.- Procedimiento según la reivindicación  
1ª, en donde el N<sup>1</sup>-hidroximetilindazol sustituido de  
la mezcla de reacción tiene la fórmula estructural:

15

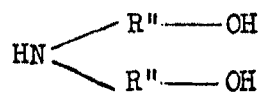


20

en donde X' representa cloro o nitro e Y' representa  
cloro o hidrógeno.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación  
1ª, en donde la alcanolamina tiene la fórmula estruc-  
tural

25



5 en donde cada uno de R'' representa un grupo alcohileno que tiene 2 o 3 átomos de carbono.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde la alcanolamina es dietanolamina.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde una mezcla de N<sup>1</sup>-hidroximetil-3-cloroindazol, dietanolamina y tolueno se calienta a su temperatura de reflujo para formar N-(3-cloroindazolil-N<sup>1</sup>-metil)dietanolamina.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en donde una mezcla de N<sup>1</sup>-hidroximetil-5,7-dicloroindazol, dietanolamina y tolueno se calienta a su temperatura de reflujo para formar N-(5,7-dicloroindazolil-N<sup>1</sup>-metil)dietanolamina.

20 7ª.- Procedimiento para la preparación de indazoles sustituidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

25

3-10-73



Esta Memoria consta de dieciseis hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

1973  
Fernando de Elzaburu  
Por Feder.