

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO 466.650	10 A1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION 2.2.78	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 1387/77	32 FECHA 4.2.77	33 PAIS SUIZA
---	--------------------	------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTOS PARA LA PRODUCCION DE COLORANTE MONOAZOICOS BASICOS DERIVADOS DEL BENZATIAZOL"

71 SOLICITANTE (S)

SANDOZ AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

CH-4002 Basle - Suiza

72 INVENTOR (ES)

Dr. Beat Henzi y DR. Viktor Käppeli, ambos de nacionalidad suiza

73 TITULAR (ES)

El mismo solicitante

74 REPRESENTANTE

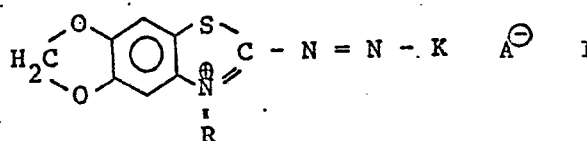
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

Caso 150-4014

PERFECCIONAMIENTOS EN O RELACIONADOS CON COMPUESTOS  
ORGANICOS

La presente invención se refiere a colorantes monoazoicos básicos derivados del benzotiazol.

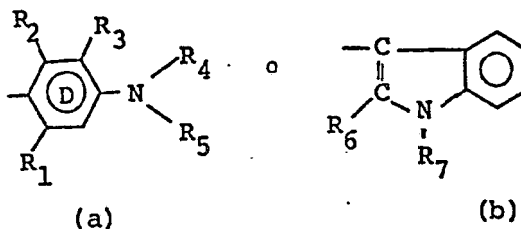
La presente invención proporciona compuestos de fórmula I,



en la que R significa un grupo alilo; o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, sin substituir o estando mono-substituido por un grupo fenilo, un átomo de halógeno, un grupo ciano, hidroxí, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o por un grupo carb-oxamido, con el requisito de que cualquier grupo alquilo que esté substituido por un substituyente que no sea un grupo fenilo contenga por lo menos 2 átomos de carbono y que el substituyente ocupe una posición que no sea la sobre el átomo de carbono  $\alpha$ ,

A<sup>⊖</sup> significa un anión,

K significa un radical de un componente de copulación de la serie del  $\alpha$ -aminonaftaleno, o un radical de fórmula (a) o de fórmula (b), de preferencia un radical de fórmula (a) o (b),



- en las que  $R_1$  significa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir, o un grupo alcoxi  $C_1-C_4$  sin substituir,
- 5  $R_2$  significa hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  de cadena recta, sin substituir,
- $R_3$  significa hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_4$  o un grupo alcoxi  $C_1-C_4$ ,
- 10  $R_4$  significa hidrógeno; un grupo ciclohexilo sin substituir; un grupo fenilo sin substituir o estando mono-substituido por alquilo  $C_1-C_4$  o por alcoxi  $C_1-C_4$ ; un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$ , sin substituir o estando mono-substituido por fenilo; un grupo alquilo  $C_2-C_{12}$ , mono-substituido por un substituyente elegido entre hidroxilo, halógeno, ciano, benzoiloxi, alcoxi-  
15  $C_1-C_4$ , alcoxi( $C_1-C_4$ )carbonilo, fenilcarbamoilo, dialquil( $C_1-C_4$ )carbamoilo, carboxamido, fenilcarbamoiloxi, y dialquil( $C_1-C_4$ )carbamoiloxi, hallándose el substituyente en una posición que no sea la sobre el átomo de carbono  $\alpha$ ; un grupo alquilo  $C_2-C_{12}$  di-  
20 substituido por substituyentes elegidos entre halógeno e hidroxilo, no debiendo ninguno de dichos substituyentes hallarse sobre el átomo de carbono  $\alpha$ ; o un radical  $\{C_2H_4-O\}_x M$  o  $\{CH_2CH(CH_3)O\}_y M$   
en los que M significa hidrógeno,  $\{CO\}_z R_6$  o  $-CONHR_6$ ,  
25 x significa 2, 3 ó 4,  
y significa 2, 3 ó 4, y  
z significa 0 ó 1,
- y  $R_5$  significa hidrógeno; un grupo alquilo  $C_1-C_8$ , sin substituir o estando mono-substituido por fenilo; o  
30 un grupo alquilo  $C_2-C_8$ , mono- o di-substituido por halógeno o bien mono-substituido por un substituyen-

- te seleccionado entre hidroxilo, ciano, benzóiloxi, alcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonilo, fenilcarbamoilo, dialquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbamoilo, carboxamido y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, no debiendo ninguno de dichos substituyentes hallarse sobre el átomo de carbono α,
- 5 o bien R<sub>3</sub> tiene la significación definida más arriba,
- y R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, juntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidas, forman un ciclo morfolino, piperidino, pirrolidino, piperacino o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)piperacino,
- 10 o bien R<sub>5</sub> tiene la significación definida más arriba,
- y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, juntamente con el átomo de nitrógeno unido a R<sub>4</sub> y con el ciclo D, forman un radical tetrahidroquinolino o indolino cuyo heterociclo no es substituido ulteriormente o bien está ulteriormente substituido por uno, dos o tres grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- 15 cada R<sub>6</sub>, independientemente las unas de las otras, significa un grupo fenilo, sin substituir o estando mono-substituido por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir,
- 20 y R<sub>7</sub> significa hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir.

En los compuestos de fórmula I y en cualquiera de los compuestos mencionados a continuación, cualquier radical alquilo o alcoxi puede ser de cadena recta o ramificada, a menos que se den otras indicaciones. Cualquier halógeno es, de preferencia, cloro.

25

Cualquier grupo alquilo sin substituir, representado por R, contiene de preferencia 1 a 4 átomos de carbono y significa preferentemente metilo o etilo. Cualquier grupo alquilo substituido, representado por R, es de preferencia 2-hidroxi etilo, 2-hidroxi propilo o 2-carboxamido etilo. No se prefiere el alquilo substituido por fenilo.

30

El símbolo R significa, de preferencia, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin

substituir, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo o 2-carboxamidoetilo, de mayor preferencia metilo o etilo.

El símbolo  $R_1$  significa, de preferencia, hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_4$ ; cualquier alquilo  $C_1-C_4$  representado por  $R_1$  es, de preferencia, metilo, etilo,  $n$ - o  $i$ -propilo, en especial metilo.

El símbolo  $R_2$  significa, de preferencia, hidrógeno o metilo.

El alquilo preferido representado por  $R_3$  es el metilo. El alcoxi preferido representado por  $R_3$  es el metoxi. De este modo, el símbolo  $R_3$ , cuando no forma parte de un ciclo, significa, de preferencia, hidrógeno, metilo o metoxi, en especial hidrógeno.

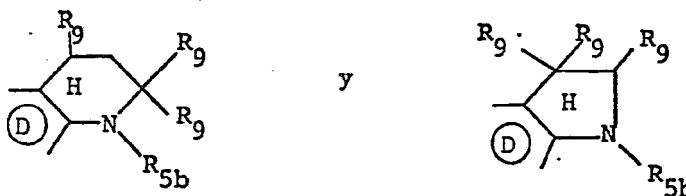
Cualquier grupo alquilo sin substituir representado por  $R_4$  contiene, de preferencia, de 1 a 4 átomos de carbono, tratándose en especial de alquilo de cadena recta. Cualquier grupo alquilo substituido representado por  $R_4$  significa, de preferencia, bencilo, 2-hidroxietilo, 2-cloroetilo, 2-cianoetilo, 2-benzoiloxietilo, 2-feniletilo, 2-carboxamidoetilo, 2-hidroxipropilo o 2-alcoxi( $C_1-C_4$ )-propilo, de mayor preferencia 2-hidroxietilo, 2-cianoetilo, bencilo o 2-carboxamidoetilo. Cualquier grupo fenilo substituido representado por  $R_4$  significa, de preferencia, metilfenilo, metoxifenilo o etoxifenilo. Cualquier radical  $\{C_2H_4-O\}_x^M$  o  $\{CH_2CH(CH_3)-O\}_y^M$  representado por  $R_4$  es, de preferencia  $\{C_2H_4-O\}_x^{Ma}$ , respectivamente  $\{CH_2CH(CH_3)-O\}_y^{Ma}$ , en los que los símbolos  $x'$ ,  $y'$  y  $Ma$  tienen las significaciones definidas más adelante.  $R_4$  tiene, de preferencia, una significacion diferente de ciclohexilo.

Las significaciones preferidas del símbolo  $R_4$ , cuando éste no forma parte de un ciclo, son las siguientes: alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir, 2-hidroxietilo, 2-cloroetilo, 2-cianoetilo, 2-benzoiloxietilo, 2-feniletilo, 2-hidroxipropilo, 2-alcoxi( $C_1-C_4$ )propilo, 2-carboxamidoetilo, bencilo, fenilo, metilfenilo, etilfenilo y etoxifenilo, y los radicales  $\{C_2H_4-O\}_x^{Ma}$  y  $\{CH_2CH(CH_3)-O\}_y^{Ma}$ , en los que  $x'$ ,  $y'$  y  $Ma$  tienen las significaciones definidas más adelante; las significaciones las más preferidas para el símbolo  $R_4$  son metilo, etilo,  $n$ -propilo,  $n$ -butilo, 2-hidroxietilo, 2-cianoetilo, fenilo, bencilo y 2-carboxamidoetilo.

Cualquier grupo alquilo sin substituir representado por  $R_5$  contiene, de preferencia, de 1 a 4 átomos de carbono, y es, en especial, de cadena recta. Cualquier grupo alquilo substituido representado por  $R_5$  es, de preferencia, 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propilo, 2-benzoiloxietilo, 2-cianoetilo, 2-carboxamidoetilo o 2-alcoxi( $C_1-C_4$ )propilo, de mayor preferencia 2-hidroxi-etilo, 2-cianoetilo o 2-carboxamidoetilo.

Las significaciones preferidas para el símbolo  $R_5$ , cuando éste no forma parte de un ciclo, son las siguientes: hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir, 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propilo, 2-benzoiloxietilo, 2-cianoetilo, 2-carboxamidoetilo y 2-alcoxi( $C_1-C_4$ )propilo; las significaciones particularmente preferidas son: metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, 2-hidroxi-etilo, 2-cianoetilo y 2-carboxamidoetilo.

Quando los símbolos  $R_3$  y  $R_4$ , juntamente con el átomo de nitrógeno unido a  $R_4$  y con el ciclo D, forman un radical tetrahydroquinolino o indolino, los heterociclos en tales radicales son, de preferencia, no substituidos ulteriormente o bien están ulteriormente substituidos por uno, dos o tres grupos metilo; radicales de este tipo particularmente preferidos tienen las formulas parciales



en las que los símbolos  $R_9$  y el símbolo  $R_{5b}$  tienen las significaciones definidas más adelante.

Quando los símbolos  $R_4$  y  $R_5$ , juntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un ciclo, se trata de preferencia de un ciclo morfolino. Sin embargo, en los compuestos de la invención los más preferidos, los símbolos  $R_4$  y  $R_5$  no forman, juntamente, un ciclo.

Cualquier radical alquilo sin substituir representado por  $R_6$  es, de preferencia, metilo. Cualquier radical fenilo representado por  $R_6$  es, de preferencia, sin substituir. Por lo tanto, las significaciones preferidas para los símbolos  $R_6$  son metilo y fenilo sin substituir.

5

Cualquier radical alquilo sin substituir representado por  $R_7$  es, de preferencia, metilo. Por lo tanto, las significaciones preferidas para  $R_7$  son hidrógeno y metilo.

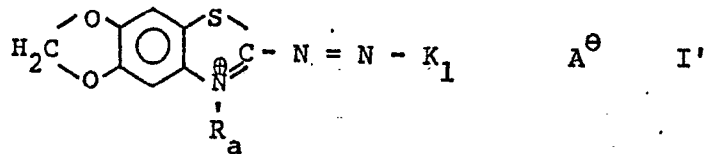
El anión  $A^{\ominus}$  en los compuestos de fórmula I es de preferencia un anión no cromofórico tal como los habitualmente presentes en las sales de los colorantes básicos. Los aniones  $A^{\ominus}$  son por ejemplo los iones halogenuros, tales como los iones cloruro o bromuro, o los iones sulfato, bisulfato, metilsulfato, aminosulfonato, perclorato, bencenosulfonato, oxalato, maleato, acetato, propionato, lactato, succinato, tartrato, malato, metanosulfonato o benzoato, o bien los aniones complejos tales como los de las sales dobles del cloruro de cinc o también los aniones de ácidos tales como el ácido bórico, el ácido cítrico, el ácido glicólico, el ácido diglicólico o el ácido adípico.

10

15

Entre los compuestos de fórmula I, los compuestos preferidos son los que corresponden a la fórmula I',

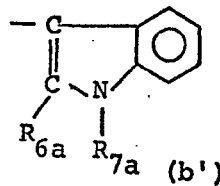
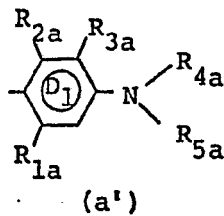
20



en la que  $R_a$  significa un grupo alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir, un grupo 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo o 2-carboxamidoetilo,

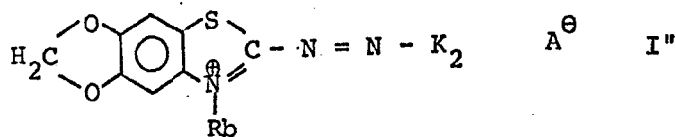
25

$K_1$  significa un radical de fórmula (a') o (b')



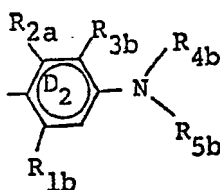
- en donde  $R_{1a}$  significa hidrógeno, metilo, etilo, n- o i-propilo,
- $R_{2a}$  significa hidrógeno o metilo,
- 5  $R_{3a}$  significa hidrógeno, metilo o metoxi,
- $R_{4a}$  significa alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir; 2-hidroxi-etilo, 2-cloroetilo, 2-cianoetilo, 2-benzoiloxietilo, 2-feniletilo, 2-hidroxipropilo, 2-alcoxi( $C_1-C_4$ )propilo, 2-carboxamidoetilo o bencilo; fenilo sin substituir o estando mono-substituido por metilo, por metoxi o por etoxi; o un radical
- 10  $\{C_2H_4-O\}_x, Ma$  o  $\{CH_2CH(CH_3)-O\}_y, Ma$
- en donde  $x'$  e  $y'$  significan, cada una, 2 ó 3, y  $Ma$  significa hidrógeno o  $\{CO\}_z R_{6a}'$ ,
- 15 y  $R_{5a}$  significa hidrógeno; alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir, 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxipropilo, 2-benzoiloxietilo, 2-cianoetilo, 2-carboxamidoetilo o 2-alcoxi( $C_1-C_4$ )propilo,
- o bien  $R_{3a}$  tiene la significación definida más arriba,
- 20 y  $R_{4a}$  y  $R_{5a}$ , juntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidas, forman un ciclo morfolino,
- o bien  $R_{5a}$  tiene la significación definida más arriba,
- 25 y  $R_{3a}$  y  $R_{4a}$ , juntamente con el átomo de nitrógeno unido a  $R_{4a}$  y con el ciclo  $D_1$ , forman un radical tetraquinolino o indolino cuyo hetero-ciclo no es substituido ulteriormente o bien está ulteriormente substituido por uno, dos o tres grupos metilo,
- cada  $R_{6a}$  significa, independientemente las unas de las otras, metilo o bien un grupo fenilo sin substituir,
- $R_{7a}$  significa hidrógeno o metilo,
- 30 y  $A^{\ominus}$  y  $z$  tienen las significaciones arriba definidas.

Como clase particularmente preferida de los compuestos preparados de acuerdo con la presente invención, pueden darse los compuestos de fórmula I",



en la que Rb significa un grupo metilo o etilo,

5 K<sub>2</sub> significa un radical de fórmula (b') arriba definida, o un radical de fórmula (a'').



en la que R<sub>1b</sub> significa hidrógeno o un grupo metilo,

R<sub>5b</sub> significa hidrógeno o un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, 2-hidroxietilo, 2-cianoetilo o 2-carboxamidoetilo,

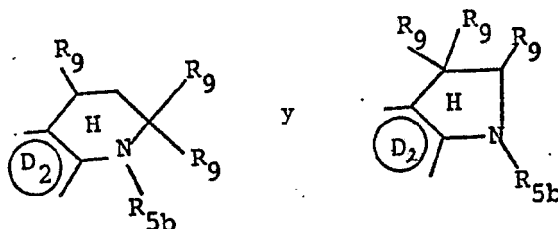
10

o bien R<sub>3b</sub> significa hidrógeno,

y R<sub>4b</sub> significa un grupo metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, 2-hidroxietilo, 2-cianoetilo, un grupo fenilo sin substituir, bencilo o 2-carboxamidoetilo,

15

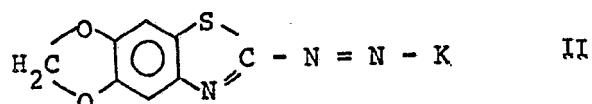
o bien R<sub>3b</sub> y R<sub>4b</sub>, juntamente con el átomo de nitrógeno unido a R<sub>4b</sub> y con el ciclo D<sub>2</sub>, forman un radical cuya fórmula parcial es



en donde cada  $R_g$ , independientemente las unas de las otras, significa hidrógeno o metilo, y

$A^{\ominus}$  y  $R_{2a}$  son tales como definidas más arriba.

5 La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de compuestos de fórmula I, definida anteriormente, caracterizado porque se cuaterniza un compuesto de fórmula II,



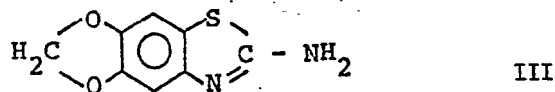
utilizando un agente de cuaternización que permite introducir el grupo R.

10 La cuaternización puede efectuarse según métodos habituales. Como agentes de cuaternización apropiados, se puede utilizar un compuesto de fórmula RA, en la que A representa un grupo transformable en el anión  $A^{\ominus}$ , como p.ej. el cloruro, el bromuro o el yoduro de metilo o de etilo, el cloruro de bencilo o un sulfato de alquilo tal como el sulfato de dimetilo. La cuaternización puede realizarse  
15 asimismo en presencia de un ácido HA, de un epóxido tal como el óxido de etileno o de propileno, de la epiclorhidrina o de un compuesto vinílico tal como la acrilamida y la  $\beta$ -lactona.

Los compuestos de fórmula I resultantes pueden aislarse y purificarse de manera habitual.

20 En caso dado, se puede reemplazar el anión  $A^{\ominus}$  por otros aniones procediendo según métodos conocidos.

Los compuestos de fórmula II, utilizados como productos de partida, son nuevos; pueden obtenerse mediante copulación de la amina de fórmula III,



25 con un componente de copulación de fórmula H-K.

La reacción de copulación puede realizarse de modo habitual.

Los compuestos de fórmula I pueden prepararse, si se desea, directamente mediante reacción del diazoico del compuesto de fórmula III con el componente de copulación H-K y subsiguiente cuaternización del compuesto de fórmula II así obtenido sin aislamiento de este último. La copulación y la cuaternización subsiguiente se efectúan en el mismo reactor y en el mismo medio de la reacción. El procedimiento arriba mencionado permite obtener los compuestos de fórmula I en estado puro, ya que las impurezas permanecen generalmente en solución en el medio de la reacción.

Los compuestos de fórmula I son colorantes básicos apropiados para la tintura de substratos teñibles con colorantes aniónicos.

Antes de su utilización, los compuestos de fórmula I pueden transformarse convenientemente en preparaciones de tintura estables, líquidas o sólidas. Se procede, por ejemplo, por molturación o granulación, o por disolución en disolventes apropiados, eventualmente con adición de agentes auxiliares tales como los estabilizadores o los solubilizantes, por ejemplo la urea. Tales preparaciones tintóreas pueden obtenerse, por ejemplo, mediante los procedimientos descritos en las Solicitudes de patente francesas N<sup>os</sup> 1,572,030 y 1,581,900, y en las Solicitudes de patente alemanas N<sup>os</sup> 2,001,748 y 2,001,816.

Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse para la tintura o la estampación de una gran variedad de substratos, por ejemplo de fibras, de hilos o de textiles constituidos, totalmente o en parte, de polímeros o de copolímeros del acrilonitrilo o del dicianoetileno asimétrico. Son idóneos asimismo para la tintura o la estampación sobre poliamidas y poliésteres modificados por grupos ácidos. Las poliamidas de este tipo están descritas, por ejemplo, en la Patente belga N<sup>o</sup> 706,104; los poliésteres del tipo arriba mencionado están descritos, por ejemplo, en la Patente estadounidense N<sup>o</sup> 3,379,723.

En cuanto a la tintura de materias textiles, es particularmente ventajoso efectuarla en un medio acuoso, neutro o ácido, a una temperatura comprendida entre 60°C y la temperatura de ebullición, o bien bajo presión a una temperatura superior a 100°C.

5 Los compuestos de la invención son idóneos asimismo para la tintura de materias plásticas en la masa, para la tintura de cuero y para la coloración de papel.

10 Las tinturas obtenidas sobre el poliacrilonitrilo o el poliéster modificado por grupos ácidos se caracterizan por buenas solideces a la luz y al mojado. Sobre estos substratos, se obtienen tinturas que presentan solideces a la pre-ebullición y al vapor, y, asimismo, solidez a una temperatura superior a 100°C bajo presión, a pH 6.

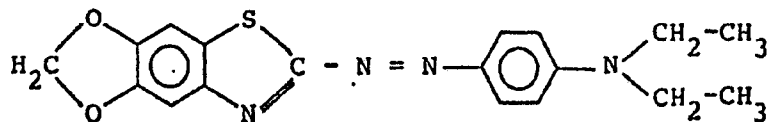
15 Los nuevos colorantes de fórmula I presentan un remarkable poder de subida y un agotamiento particularmente bueno. Las tinturas con ellos obtenidas, se caracterizan por notables solideces al lavado, al sudor, a la sublimación, al plisado, al decatizado, al planchado, al agua, al agua de mar, al lavado en seco, al sobreteñido y a los disolventes. Los colorantes son fácilmente solubles en  
20 agua y confieren tinturas intensas, uniformes. Los compuestos de fórmula I son estables a pH ácido al teñir a la temperatura de ebullición o a una temperatura más elevada. Gracias a su débil factor de combinabilidad, los nuevos compuestos pueden combinarse con otros colorantes básicos, siendo estas combinaciones particularmente apropiadas para los procedimientos de tintura en baño corto. Además, su  
25 remarkable poder de difusión les permite ser absorbidos rápidamente por las fibras. En la tintura de tejidos mixtos, las poliamidas naturales y sintéticas son bien reservadas.

30 Los substratos pueden teñirse asimismo en baños de disolventes orgánicos, por ejemplo según descrito en la Patente alemana N<sup>o</sup> 2.437,549 y en las patentes del Reino Unido N<sup>os</sup> 673,738 y 992,195.

En los Ejemplos siguientes, las partes y los porcentajes se entienden en peso; las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1

En 300 partes de ácido acético glacial, se introducen con agitación 35,4 partes del compuesto de fórmula



5 obtenido según métodos conocidos, mediante copulación, a 0-20° y en medio acuoso ácido, del diazoico del 2-amino-6H[1,3]-dioxolo-[4,5-f] benzotiazol con el N,N-dietilaminobenceno, luego se añaden 4,5 partes de óxido de magnesio. Después de haber calentado la mezcla a 60-65°, se le añaden, por gotas, por espacio de 10 minutos, 25,2 partes de sulfato de dimetilo, siempre manteniendo la temperatura constante.

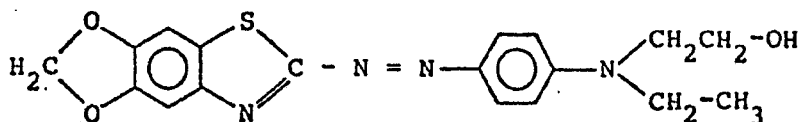
10 Se agita esta mezcla hasta que se pueda determinar por cromatografía de capa fina, el final de la cuaternización que, por lo general, tiene lugar al cabo de 4 a 5 horas. A continuación se introduce, con agitación, la mezcla de la reacción en 1200 partes de agua y se precipita el producto de la reacción mediante adición de 110 partes de

15 cloruro de sodio y de 10 partes de cloruro de cinc. Seguidamente se filtra el producto cristalizado que ha precipitado y se le lava con 300 partes de una solución acuosa al 5% de cloruro de sodio. El colorante obtenido de este modo, tiñe tejidos de poliacrilonitrilo y de poliéster modificado por grupos ácidos en matices azules verdosos sólidos.

20

EJEMPLO 2

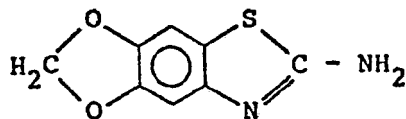
En 600 partes de agua y 30 partes de ácido acético glacial, se introducen, agitando, 37,0 partes del compuesto de fórmula



obtenido según métodos conocidos, mediante copulación en medio acuoso ácido a 0-20° del diazoico del 2-amino-6H[1,3-]dioxolo-[4,5-f]-benzotiazol con el N-2'-hidroxietil-N-etil-aminobenceno y se calienta a 30-35° la suspensión así obtenida. A esta mezcla se le añaden de una vez 75 partes de sulfato de dimetilo y, después de unos minutos, la temperatura sube a 40° por breve tiempo. Se agita la mezcla por espacio de 5 horas a 35° siempre manteniendo el pH a aproximadamente 4 mediante adición de una solución acuosa de amoníaco. Después de haber determinado el final de la cuaternización por cromatografía de capa fina, se agita la mezcla durante media hora a 70° a fin de destruir el exceso de sulfato de dimetilo, y luego se la deja enfriar. Se precipita la totalidad del producto de la reacción mediante adición de 30 partes de cloruro de sodio, se le filtra y se le lava con 300 partes de una solución al 5% de cloruro de sodio. El colorante obtenido de este modo, tiñe las fibras de poliacrilonitrilo y de poliéster modificado por grupos ácidos en matices azul-verdes sólidos.

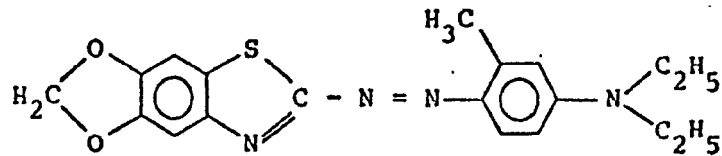
### EJEMPLO 3

Se añaden por gotas, por espacio de media hora y con enfriamiento a 5-10°, 35 partes de ácido nitrosil-sulfúrico al 40% a una mezcla que se compone de 92 partes de ácido sulfúrico al 80% y de 30 partes de ácido acético glacial (la adición se efectúa por debajo de la superficie de la mezcla). Seguidamente se añaden, en porciones, por espacio de 30 minutos, a 5-10°, 19,4 partes de la amina de fórmula

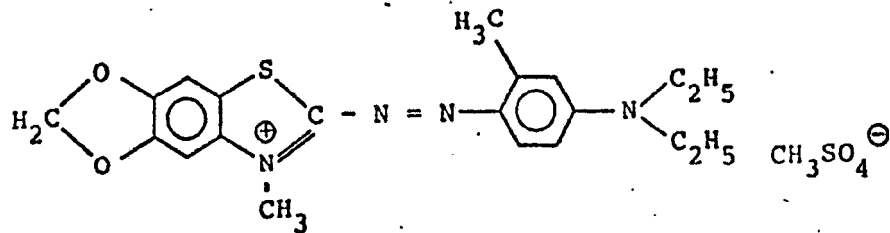


Se agita la mezcla así obtenida por espacio de 2 horas hasta obtener una auténtica solución, luego se le añade, por espacio de 20 minutos, una solución helada de 16,3 partes de 1-dietilamino-3-metilbenceno en 20 partes de dimetilformamida, 20 partes de agua y 5 partes de ácido sulfúrico concentrado, siempre manteniendo la temperatura de la

mezcla de la reacción a 0-5° por adición de hielo. Después de haber agitado la mezcla de la reacción durante una hora, se añade por gotas, por espacio de 1 hora, con fuerte agitación, la solución violeta intenso obtenida a una mezcla de 190 partes de una solución al 25% de amoníaco y de 200 partes de hielo. Se mantiene la temperatura de esta mezcla inferior a 20° por adición de hielo. El producto precipitado corresponde a la fórmula

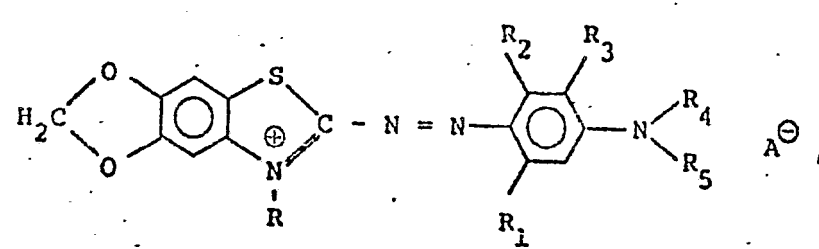


El producto obtenido puede filtrarse, lavarse con agua y secarse. Se le puede igualmente cuaternizar directamente en la suspensión acuosa arriba indicada, sin aislamiento, mediante adición, a 30-35°, de 75 partes de sulfato de dimetilo; a continuación se procede tal como descrito en el Ejemplo 3. El colorante así obtenido corresponde a la fórmula



Aplicado sobre fibras de poliacrilonitrilo y fibras de poliéster modificado por grupos aniónicos, el colorante así obtenido proporciona tinturas en matices azules verdosos que poseen buenas solidesces.

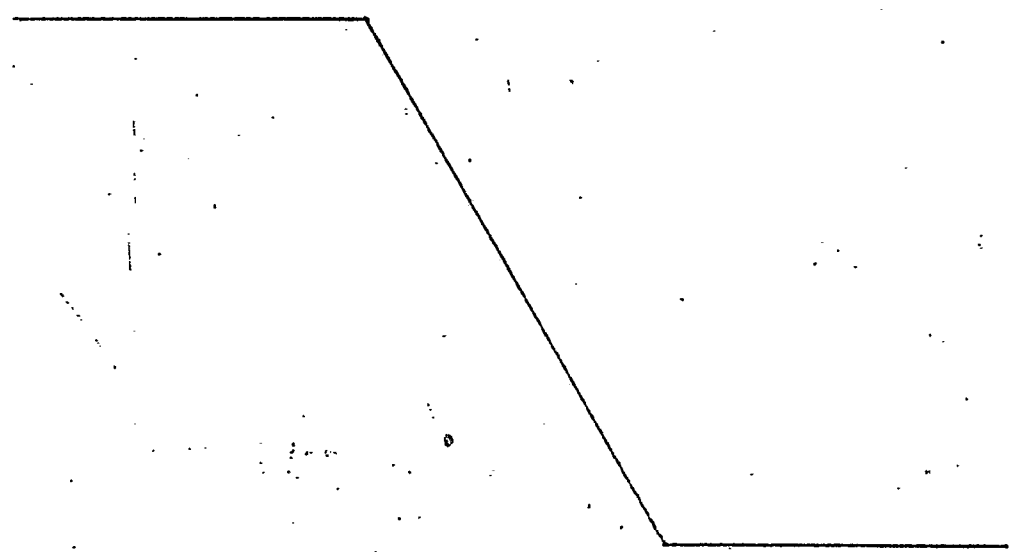
Procediendo según descrito en los Ejemplos 1 a 3, se pueden preparar los colorantes especificados en la Tabla siguiente. Estos colorantes corresponden a la fórmula



en la que  $R_1, R_2, R_3, R_4$  y  $R_5$  tienen las significaciones indicadas en las columnas.

El anión  $A^-$  puede ser cualquiera de los aniones mencionados anteriormente en esta Memoria.

Aplicados sobre poliacrilonitrilo, los colorantes que figuran en los Ejemplos 4-7, 11-16, 29-79, 83, 84, 87 y 89 de la Tabla siguiente proporcionan matices azules verdosos; los colorantes de los Ejemplos 8, 80 - 82 dan tinturas en matices azul-verdes; los colorantes que figuran en los Ejemplos 9, 10, 17, 23 - 25, 28, 85, 8 y 88 proporcionan tinturas en matices azules; los colorantes de los Ejemplos 18 - 22, 26 y 27 proporcionan tinturas en matices azules rojizos.



T A B L A

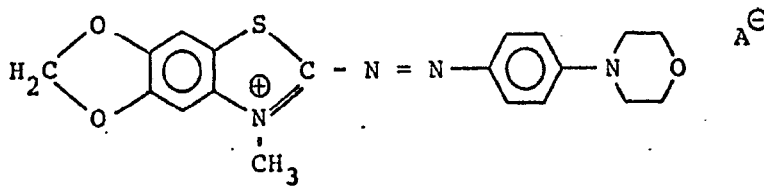
Ej. No.	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
5	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
6	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do.
7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
8	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do.
9	do.	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
10	CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	H	H	H	do.	do.
11	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
12	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do.
13	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
14	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
15	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do.
16	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
17	do.	CH <sub>3</sub>	H	H	do.	do.
18	do.	do.	CH <sub>3</sub>	H	do.	do.
19	do.	do.	do.	H	do.	do.
20	do.	do.	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
21	do.	do.	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
22	do.	do.	H	OCH <sub>3</sub>	do.	do.
23	do.	do.	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
24	do.	do.	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	do.
			H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.

Ej. No.	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		
26	do.	do.	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
27	do.	do.	do.	H	do.	do.
28	do.	do.	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
29	do.	do.	H	H	do.	CH <sub>3</sub>
30	do.	do.	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
31	do.	do.	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
32	do.	do.	H	H	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
33	do.	do.	H	H	CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
34	do.	do.	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
35	do.	do.	H	H	CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> OH	do.
36	do.	do.	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
37	do.	do.	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
38	do.	do.	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>
39	do.	do.	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CN	CH <sub>3</sub>
40	do.	do.	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
41	do.	do.	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CN
42	do.	do.	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -Cl	CH <sub>3</sub>
43	do.	do.	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
44	do.	do.	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
45	do.	do.	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CN	do.
					C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

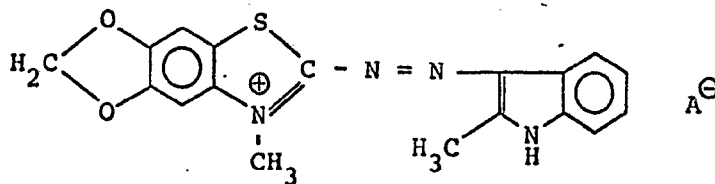
Ej. No.	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
46	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
47	do.	do.	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CONH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	do.
48	do.	do.	H	H	(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-) <sub>2</sub> H	do.
49	do.	H	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
50	do.	H	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
51	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub>
52	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
53	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
54	do.	H	H	H	do.	CH <sub>3</sub>
55	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	do.
56	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
57	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	do.
58	do.	H	H	H	do.	CH <sub>3</sub>
59	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.
60	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
61	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -COOCH <sub>3</sub>	do.
62	do.	H	H	H	CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
63	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
64	do.	H	H	H	CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> OH	do.
65	do.	H	H	H	-(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-) <sub>2</sub> H	do.
66	do.	H	H	H	(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-) <sub>2</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	do.

Ej. No.	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
67	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>
68	do.	H	H	H	CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>
69	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
70	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
71	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	CH <sub>3</sub>
72	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
73	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl
74	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
75	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
76	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CONH <sub>2</sub>
77	do.	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>3</sub>
78	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
79	do.	H	H	H	do.	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
80	do.	H	H	H	do.	H
81	do.	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
82	do.	H	H	H	do.	do.
83	do.	CH <sub>3</sub>	H	H	p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

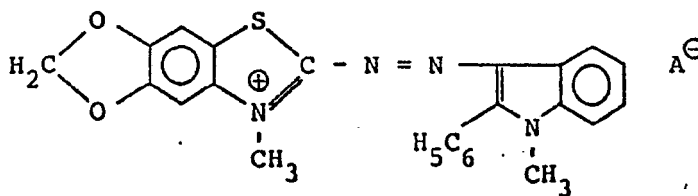
EJEMPLO 84



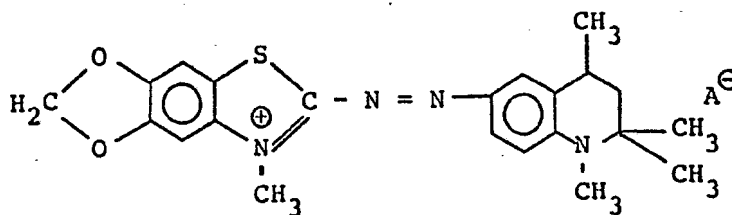
EJEMPLO 85



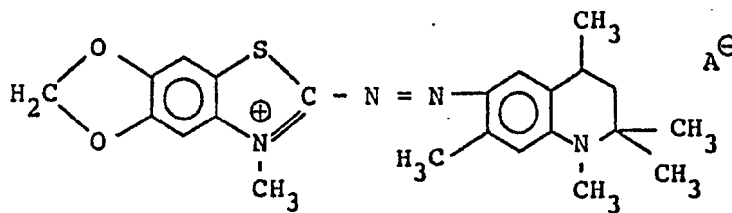
EJEMPLO 86



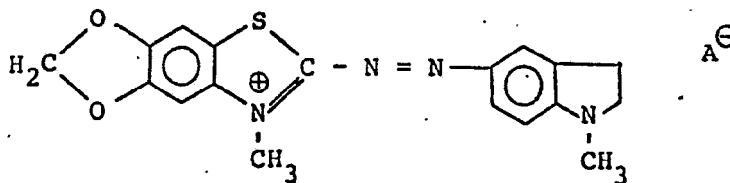
EJEMPLO 87



EJEMPLO 88



EJEMPLO 89



EJEMPLO DE APLICACION A

5 En un molino de polvo se molturan durante 4 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 y 80 partes de dextrina. (La misma mezcla de colorante puede obtenerse preparando una pasta con 100 partes de agua y secándola por atomizador). 1 parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al 40% y la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se la hierve durante corto tiempo. Seguidamente se la diluye con 7.000 partes de agua desmineralizada, se le añaden 2 partes de ácido acético glacial y luego se la introduce en un baño de tintura a 60° junto con 100 partes de un tejido de poliacrilonitrilo. El tejido puede tratarse previamente, si se desea, durante 10 a 15 minutos a 60° en un baño de 8.000 partes de agua y de 2 partes de ácido acético glacial.

15 Se lleva el baño a 98° - 100° por espacio de 30 minutos y se lo mantiene a ebullición durante 1 hora y media. El tejido teñido se recoge y se le aclara. Se obtiene una tintura en matiz azul verdoso con buenas solideces a la luz y al mojado.

20 Se pueden disolver, asimismo, 10 partes del colorante del Ejemplo 1 en 60 partes de ácido acético glacial y 30 partes de agua. Se obtiene, de este modo, una solución de colorante concentrada, estable, con un contenido en colorante de un 10% aproximadamente, que puede utilizarse para la tintura sobre poliacrilonitrilo de manera similar a la descrita anteriormente.

25 EJEMPLO DE APLICACION B

30 En un molino de bolas se mezclan durante 48 horas 20 partes del colorante que figura en el Ejemplo 1 junto con 80 partes de dextrina; una parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de ácido acético al 40%, la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se hierve durante corto tiempo. La tintura se realiza del modo siguiente, utilizando esta solución madre:

5 a) La solución madre se diluye con 7.000 partes de agua des-  
mineralizada, se añaden sucesivamente 21 partes de sulfato de so-  
dio anhidro, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de ácido  
fórmico y 15 partes de un vehículo a base de productos obtenidos  
10 por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles, y se intro-  
duce el conjunto en un baño de tintura a 60° junto con 100 partes  
de un tejido de poliéster modificado por grupos ácidos. El mate-  
rial puede tratarse previamente, si se desea, durante 10 a 15 mi-  
nutos a 60° en un baño de 8.000 partes de agua y de 2 partes de  
ácido acético glacial.

Se calienta el baño a 98°-100° por espacio de 30 minutos,  
se le mantiene a ebullición durante 1 hora, luego se recoge el te-  
jido y se le aclara. Se obtiene una tintura uniforme en matiz azul  
verdoso con buenas propiedades de solidez al mojado.

15 b) Se diluye la solución madre con 3.000 partes de agua desmi-  
neralizada, se añaden sucesivamente 18 partes de sulfato de sodio  
calcinado, 6 partes de sulfato de amonio y 6 partes de ácido fór-  
mico, y se introduce el conjunto en un baño de tintura a 60° jun-  
to con 100 partes de un tejido de poliéster modificado por grupos  
20 ácidos. El baño en bombo de tintura cerrado se calienta a 110°  
por espacio de 45 minutos y se le mantiene a esta temperatura por  
espacio de una hora con movimiento, luego se enfría a 60° durante  
25 minutos, después de lo cual se recoge el género teñido y se le  
aclara. De este modo se obtiene una tintura uniforme en matiz azul  
25 verdoso con buena solidez al mojado.

c) El procedimiento es el mismo que el del apartado b), sólo  
que se calienta el bombo de tintura cerrado a 120° durante 1 ho-  
ra.

#### EJEMPLO DE APLICACION C

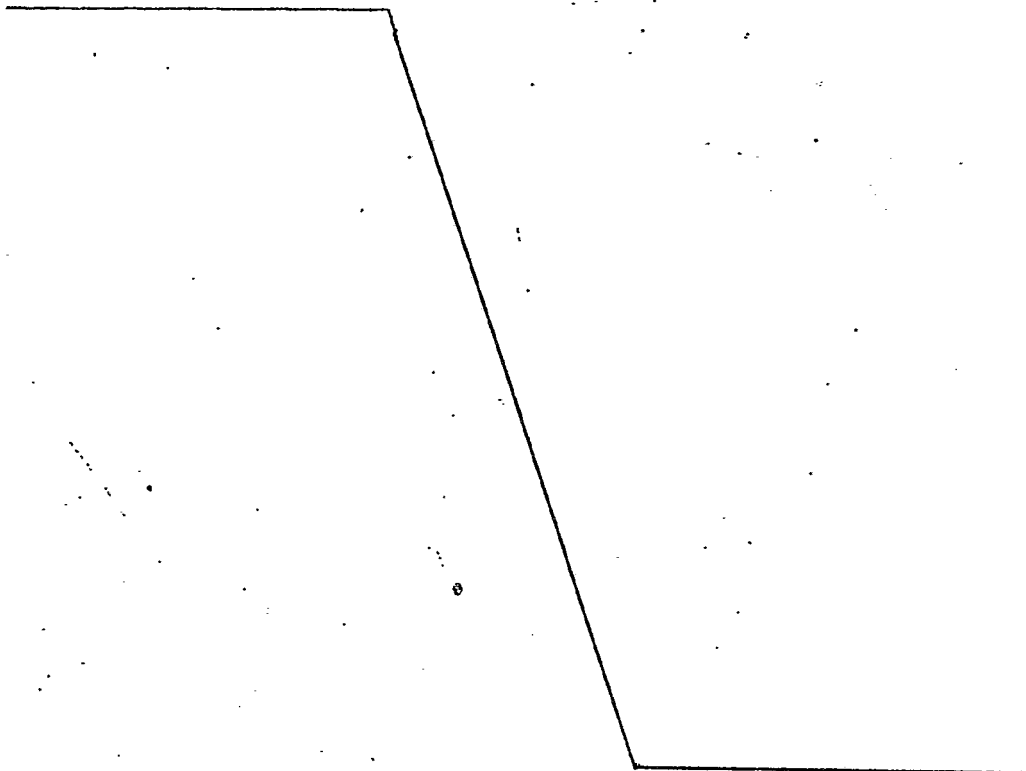
30 En un molino de bolas se mezclan durante 48 horas 20 par-  
tes del colorante que figura en el Ejemplo 1 con 80 partes de dextri-  
na, 1 parte de la preparación así obtenida se empasta con 1 parte de

ácido acético al 40%, la pasta se recubre con 200 partes de agua desmineralizada y luego se hierve durante corto tiempo. Se añade esta solución al baño tintóreo que se prepara del modo siguiente:

5 Se diluye la solución con 7.000 partes de agua desmineralizada, luego se añaden sucesivamente 21 partes de sulfato de sodio calcinado, 14 partes de sulfato de amonio, 14 partes de ácido fórmico y 15 partes de un vehículo a base de productos obtenidos por reacción de óxido de etileno con diclorofenoles, y se tampona el baño a pH 6 con una solución tampón ácida; se introduce el baño de tintura en el bombo de tintura, a 25°, junto con 100 partes de un tejido de poliamida modificada por grupos ácidos (relación de baño 1:80).  
10 Se lleva el baño a 98° por espacio de 45 minutos, se le mantiene a ebullición durante una hora, luego se recoge el tejido y se le aclara, primeramente con agua corriente a 70°-80° y luego con agua fría.  
15 El tejido puede secarse con centrifugación y luego plancharse.

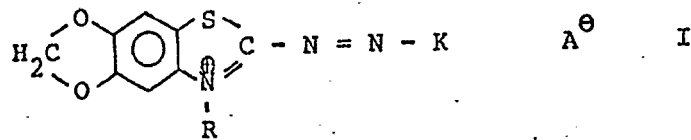
Se obtiene una tintura en matiz azul verdoso con buenas propiedades de solidez.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACION.

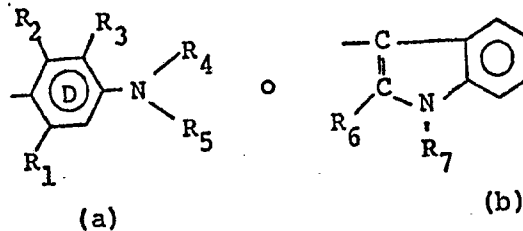
1. Procedimiento para la producción de colorantes monoazoicos básicos derivados del benzotiazol de formula I,



5 en la que R significa un grupo alilo; o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
sin substituir o estando mono-substituido por un  
grupo fenilo, un átomo de halógeno, un grupo ciano,  
hidroxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o por un grupo carboxamido,  
10 con el requisito de que cualquier grupo alquilo que  
esté substituido por un substituyente que no sea un  
grupo fenilo contenga por lo menos 2 átomos de  
carbono y que el substituyente ocupe una posición  
que no sea la sobre el átomo de carbono α,

A<sup>⊖</sup> significa un anión

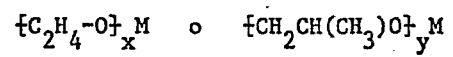
15 K significa un radical de un componente de copulación  
de la serie del α-aminonaftaleno o un radical de  
fórmula (a) o de fórmula (b),



20 en las que R<sub>1</sub> significa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sin substituir o un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>  
sin substituir,  
R<sub>2</sub> significa hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>  
de cadena recta, sin substituir,

5  $R_3$  significa hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_4$  o un grupo alcoxi  $C_1-C_4$ .

10  $R_4$  significa hidrógeno; un grupo ciclohexilo sin substituir; un grupo fenilo sin substituir o estando mono-substituido por alquilo  $C_1-C_4$  o por alcoxi- $C_1-C_4$ ; un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  sin substituir o estando mono-substituido por fenilo; un grupo alquilo  $C_2-C_{12}$  mono-substituido por un substituyente elegido entre hidroxí, halógeno, ciano, benzoiloxi, alcoxi  $C_1-C_4$ , alcoxi( $C_1-C_4$ )carbonilo, fenilcarbamoilo, dialquil( $C_1-C_4$ )carbamoilo, carboxamido, fenilcarbamoiloxi, y dialquil( $C_1-C_4$ )-carbamoiloxi, hallándose el substituyente en una posición que no sea la sobre el átomo de carbono  $\alpha$ ; un grupo alquilo  $C_2-C_{12}$  disubstituido por substituyentes elegidos entre halógeno y hidroxí, no debiendo ninguno de dichos substituyentes hallarse sobre el átomo de carbono  $\alpha$ ; o bien un radical



20 en donde M significa hidrógeno,  $\{CO\}_z R_6$  o  $-CONHR_6$ ,  
x significa 2, 3 ó 4,  
y significa 2, 3 ó 4, y  
z significa 0 ó 1,

25 y  $R_5$  significa hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_8$ , sin substituir o estando mono-substituido por fenilo; un grupo alquilo  $C_2-C_8$ , mono- o di-substituido por halógeno o bien mono-substituido por un substituyente elegido entre hidroxí, ciano, benzoiloxi,  
30 alcoxi( $C_1-C_4$ )carbonilo, fenilcarbamoilo, dialquil-  
( $C_1-C_4$ )carbamoilo, carboxamido y alcoxi  $C_1-C_4$ ,

no debiendo ninguno de los substituyentes hallarse sobre el átomo de carbono  $\alpha$ ,

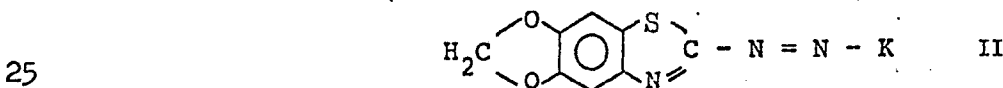
5 o bien  $R_3$  tiene la significación definida más arriba,  
y  $R_4$  y  $R_5$ , juntamente con el átomo de nitrógeno al que están unidas, forman un ciclo morfolino, piperidino, pirrolidino, piperacino o alquil( $C_1-C_4$ )piperacino,

10 o bien  $R_5$  tiene la significación definida más arriba,  
y  $R_3$  y  $R_4$ , juntamente con el átomo de nitrógeno unido a  $R_4$  y con el ciclo D, forman un radical tetrahydroquinolino o indolino, cuyo hetero-ciclo no es substituido ulteriormente o bien está ulteriormente substituido por uno, dos o tres grupos alquilo- $C_1-C_4$ ,

15 cada  $R_6$ , independientemente las unas de las otras, significa un grupo fenilo, sin substituir o estando monosubstituido por alquilo  $C_1-C_4$ ; o un grupo alquilo- $C_1-C_4$  sin substituir,

20 y  $R_7$  significa hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_4$  sin substituir,

caracterizándose dicho procedimiento porque comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II,



con un agente de cuaternización que permite introducir el grupo R.

30

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COLORANTE MONOAZOICOS BASICOS DERIVADOS DEL BENZATIAZOL".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiocho páginas mecanografiadas.

10 Madrid, 3 de febrero de 1.978  
BERNARDO UNGRIA

p.p.



15

20

25

30