



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

 (51) Int. Cl.²: C 09 B 43/00
 C 09 B 29/08


(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

615 447

(21) Numéro de la demande: 8586/76

(22) Date de dépôt: 05.07.1976

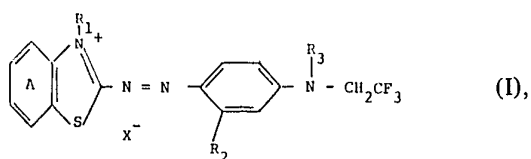
(30) Priorité(s): 18.07.1975 FR 75 22480

(24) Brevet délivré le: 31.01.1980

(45) Fascicule du brevet
publié le: 31.01.1980(73) Titulaire(s):
Produits Chimiques Uguine Kuhlmann, Paris 16e
(FR)(72) Inventeur(s):
Gérard Coispeau, Soisy sous Montmorency (FR)
Gilbert Kremer, Ermont (FR)
Jacques Pechmeze, Paris (FR)(74) Mandataire:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

(54) Procédé pour la préparation de nouveaux colorants azobenzothiazolium.

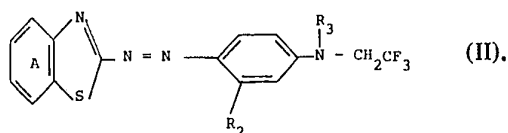
(57) Pour préparer des colorants de formule (I):



Le noyau A est préférentiellement substitué par un groupe donneur d'électrons.

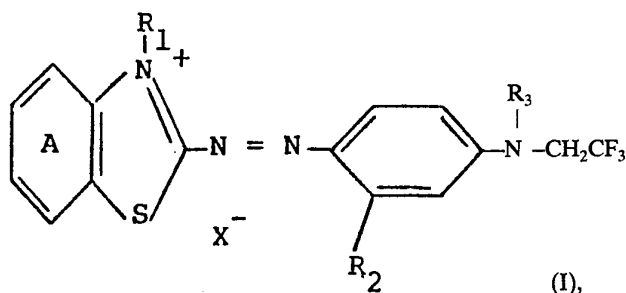
Les colorants ainsi obtenus présentent une excellente affinité pour les fibres à caractère acide, en particulier celles à base de polymères et copolymères du nitrile acrilique et celles à base de polyesters ou de polyamides modifiés par des groupes acides.

dans laquelle le noyau A est substitué ou non par des substituants non ionogènes, R₁ représente un groupe alkyle, R₂ représente un atome d'hydrogène ou de chlore ou un groupe alkyle, alcoxy ou acylamino, R₃ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou hydroxyalkyle et X⁻ représente un anion monovalent on traite par un agent quaternisant un composé de formule (II)

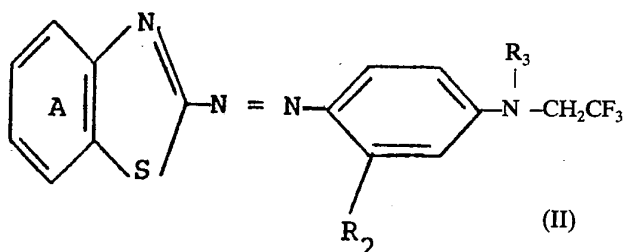


REVENDECATIONS

1. Procédé pour la préparation des colorants de formule (I):



dans laquelle le noyau A est substitué ou non par des substituants non ionogènes, R_1 représente un groupe alkyle, R_2 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ou un groupe alkyle, alcoxy ou acylamino, R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, ou hydroxyalkyle, et X^- représente un anion monovalent, caractérisé en ce qu'on traite par un agent quaternisant un composé de formule (II)



dans laquelle A, R_2 et R_3 ont les mêmes significations qu'en haut.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le noyau A est substitué par un ou deux atomes d'halogène ou groupes alkyle, alcoxy, alkylsulfonyl, nitro ou trifluorométhoxy.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le noyau A est substitué par un groupe donneur d'électrons.

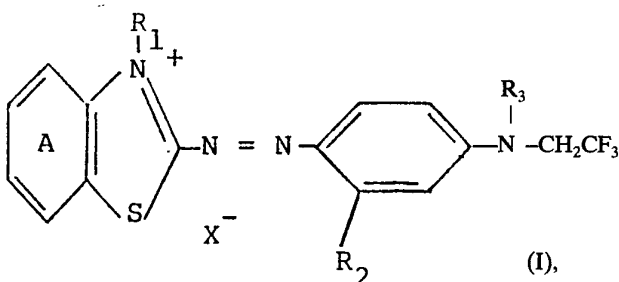
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le groupe donneur d'électrons est un groupe alkyle ou alcoxy.

5. Procédé selon les revendications 1, 2 et 4, caractérisé en ce que le ou les groupes alkyle, alcoxy ou hydroxyalkyle contiennent 1 à 5 atomes de carbone.

6. Colorants de formule (I), produits par le procédé selon la revendication 1.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de nouveaux colorants azobenzothiazolium.

Ces colorants peuvent être représentés par la formule générale:



dans laquelle le noyau A peut porter des substituants non ionogènes, R_1 représente un groupe alkyle, R_2 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ou un groupe alkyle, alcoxy ou acylamino, R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou hydroxyalkyle et X^- représente un anion monovalent.

Le procédé pour la préparation des colorants de formule I selon l'invention est défini dans la revendication 1.

Comme exemples de substituants non ionogènes éventuellement présents sur le noyau A, on peut citer les atomes d'halogène (Cl ou Br), les groupes alkyle, alcoxy, alkylsulfonyl, nitro et trifluorométhoxy. Se sont révélés particulièrement intéressants les colorants de formule (I) dans lesquels le noyau A porte un substituant donneur d'électrons comme, par exemple, les groupes alkyle et alcoxy.

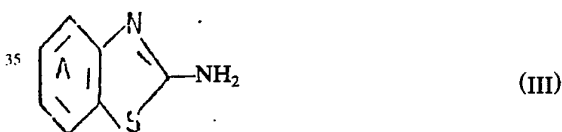
Les groupes alkyle, alcoxy, hydroxyalkyle et alkylsulfonyl contiennent de préférence 1 à 5 atomes de carbone et surtout 1 ou 2 atomes de carbone.

Le reste acyle du groupe acylamino que peut représenter R_2 peut être celui d'un acide aliphatique contenant 1 à 5 atomes de carbone, notamment le reste acétyle, ou celui d'un acide aromatique par exemple benzoyle.

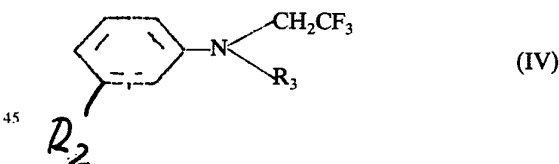
On peut effectuer le traitement alkylant dans des solvants organiques, tels que les hydrocarbures benzéniques et leurs dérivés chlorés, le diméthylformamide ou le chloroforme.

Comme agents alkylants, on peut utiliser, par exemple, les halogénéurs d'alkyle, les arylsulfonates d'alkyle, les sulfates d'alkyle, en particulier les sels de méthyle et d'éthyle. On peut également opérer dans un excès d'agent alkylant.

Les composés de formule (II) (voir revendication 1) peuvent être préparés par copulation du dérivé diazoïque d'un amino-2-benzothiazole de formule générale:



avec une aniline de formule:



Dans les formules (III) et (IV), les symboles A, R_2 et R_3 ont le même signification que dans la formule (I).

La diazotation des amino-2 benzothiazoles de formule (III) est effectuée de préférence en présence d'acide organique de bas poids moléculaire, tel que les acides acétique ou propionique, ou en présence d'acide minéral concentré.

Les colorants de formule (I) présentent une excellente affinité pour les fibres à caractère acide, en particulier celles à base de polymères et copolymères du nitrile acrylique et celles à base de polyesters ou de polyamides modifiés par des groupes acides, sur lesquelles ils fournissent des nuances pures et vives douées d'un ensemble de bonnes solidités.

La coloration est conférée par le cation colorant; l'anion X^- ne joue aucun rôle tinctorial. Il peut être échangé contre un autre anion, par exemple, en vue d'améliorer la solubilité des colorants.

Dans les exemples ci-dessous, les parties s'entendent en poids sauf indication contraire.

Exemple 1

On dissout 9 parties d'amino-2 méthoxy-6 benzothiazole dans 200 parties en volume d'un mélange acide acétique (2/3)-acide propionique (1/3). A cette solution refroidie entre 0 et 5° C, on ajoute une solution de 3,8 parties de nitrite de sodium dans 25 parties en volume d'acide sulfurique concentré et laisse sous agitation pendant une demi-heure. La solution sulfurique du dérivé diazoïque ainsi obtenue est ensuite ajoutée peu à peu et à 0° C à une solution de 10,2 parties de N-éthyl N-trifluoréthyl aniline dans 50 parties en volume d'un mélange acide acétique (2/3)-acide propionique (1/3). On brasse le mélange pendant une heure, puis neutralise progressivement à l'aide de 80 parties d'acétate de sodium et dilue avec 600 parties d'eau. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché.

On introduit 4 parties du composé ainsi obtenu, à savoir le méthoxy-6 (N-éthyl N-trifluoréthyl amino-4 phénylazo)-2 benzothiazole dans 20 parties en volume de chlorobenzène, puis ajoute progressivement 2,2 parties de sulfate de méthyle. On chauffe à 110° C pendant trois heures, puis laisse revenir à la température ambiante. Le colorant quaternaire précipite. On le filtre, le rince avec un peu de chlorobenzène et le sèche sous vide. On obtient ainsi le sulfométhylate de méthyl-3 méthoxy-6 (N-éthyl N-trifluoréthyl amino-4 phénylazo)-2 benzothiazolium qui est très soluble dans l'eau et teint les fibres à base de polymères ou copolymères du nitrile acrylique en une nuance bleu vive et remarquablement solide à la lumière.

Tableau B

Exemple	Benzothiazole de formule (III)	Copulant de formule (IV)	Nuance sur fibres acryliques
7	amino-2-benzothiazole	N-éthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
8	amino-2 benzothiazole	N-éthyl N-trifluoréthyl méta toluidine	bleu
9	amino-2 benzothiazole	N-méthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu rougeâtre
Exemple	Benzothiazole	Copulant	Nuance VE
10	amino-2- benzothiazole	N-méthyl N-trifluoréthyl méta-anisidine	violet
11	amino-2 benzothiazole	N-β-hydroxyéthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
12	amino-2 benzothiazole	N-éthyl N-trifluoréthyl méta-chloraniline	bleu
13	amino-2 chloro-6 benzothiazole	N-éthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
14	amino-2 diméthoxy-4,7 benzothiazole	N-éthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
15	amino-2 méthyl-6-benzothiazole	N-éthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
16	amino-2 méthyl-6 benzothiazole	N-éthyl N-trifluoréthyl méta-anisidine	bleu
17	amino-2 mésyl-6 benzothiazole	N-méthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
18	amino-2 mésyl-6 benzothiazole	N-éthyl N-trifluoroéthyl méta-toluidine	bleu
19	amino-2 méthoxy-4-benzothiazole	N-éthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
20	amino-2 nitro-7	N-méthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
21	amino-2 nitro-7	N-éthyl N-trifluoréthyl méta-chloraniline	bleu
22	amino-2 trifluorométhoxy-6 benzothiazole	N-éthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
23	amino-2 trifluorométhoxy-6 benzothiazole	N-éthyl-N-trifluoréthyl méta-anisidine	bleu rougeâtre

Ce colorant peut également être isolé sous forme de chlorozincate par dissolution du précipité obtenu ci-dessus dans de l'eau chaude et reprécipitation par addition d'une solution de chlorure de sodium et de chlorure de zinc.

Le tableau A suivant résume d'autres exemples de colorants selon l'invention, obtenus comme à l'exemple précédent à partir de l'amino-2 méthoxy-6 benzothiazole, mais en remplaçant la N-éthyl N-trifluoréthyl aniline par une quantité équimolaire du copulant indiqué dans la seconde colonne.

Tableau A

Exemple	Copulant de formule (IV)	Nuance sur fibres acryliques
2	N-méthyl N-trifluoréthyl aniline	bleu
3	N-éthyl N-trifluoréthyl méta-toluidine	bleu
4	N-méthyl N-trifluoréthyl méta-anisidine	bleu
5	N-éthyl N-trifluoréthyl N'-acétyl méta-phénylènediamine	bleu
6	N-éthyl N-trifluoréthyl méta-chloraniline	bleu

Le tableau B suivant résume d'autres exemples de colorants selon l'invention, obtenus comme à l'exemple 1 mais en remplaçant l'amino-2- méthoxy-6 benzothiazole par une quantité équimolaire du benzothiazole indiqué dans la seconde colonne et/ou la N-éthyl N-trifluoréthyl aniline par une quantité équimolaire du copulant indiqué dans la troisième colonne.