

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12 novembre 1985.

③0 Priorité : CH, 13 novembre 1984, n° 5427/84-6.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
 demande : BOPI « Brevets » n° 20 du 16 mai 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
 rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : CIBA-GEIGY AG. — CH.

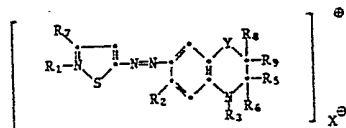
⑦2 Inventeur(s) : Peter Moser.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et
 Petit.

⑤4 Composés isothiazolazoïques cationiques.

⑤7 Nouveaux composés isothiazolazoïques cationiques de
 formule :



dans laquelle :

R₁ représente un reste alkyle en C₁-C₄ non substitué ou
 substitué,

R₂ représente l'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄,

R₃ représente l'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄ non
 substitué ou substitué,

R₅ et R₆ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un
 hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄,

R₇ représente l'hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₄ ou le
 reste phényle,

Y représente la liaison directe ou le groupe $\begin{matrix} R_4 \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix}$ où R₄

représente l'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄,

R₈ et R₉ représentent chacun l'hydrogène, et, dans le cas où

Y est la liaison directe, indépendamment l'un de l'autre l'hydro-
 gène ou un reste alkyle en C₁-C₄ et X^o est un anion.

Ces composés peuvent être utilisés comme colorants pour la
 teinture ou l'impression des matières en polyacrylonitrile en
 particulier, pour lesquelles on obtient des teintes bleues.

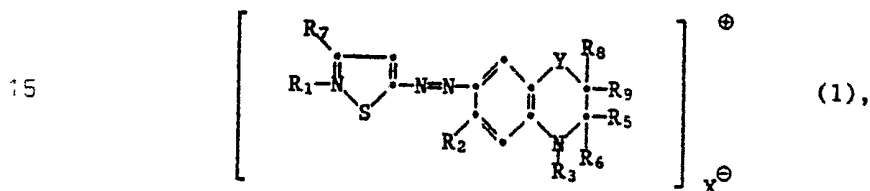
FR 2 573 078 - A1

D

1 Composés isothiazolazoïques cationiques

5 La présente invention concerne de nouveaux composés isothiazolazoïques cationiques, leur procédé de préparation et leur utilisation comme colorants pour la teinture ou l'impression des matières que l'on peut teindre par voie cationique, en particulier des matières en polyacrylonitrile ou des matières en polyamide ou polyester modifiées par acide.

10 Les nouveaux composés isothiazolazoïques cationiques correspondent à la formule



dans laquelle:

20 R₁ représente un reste alkyle en C₁-C₄ substitué ou non substitué,

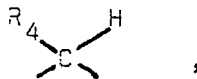
R₂ représente l'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄,

25 R₃ représente l'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄ non substitué ou substitué par un halogène, un cyano, un reste alcoxy en C₁-C₄ ou par un reste phényle éventuellement substitué par des restes méthyle, méthoxy et/ou halogène,

R₅ et R₆ représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄,

30 R₇ représente l'hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₄ ou le reste phényle,

Y représente la liaison directe ou le groupe



où R₄ représente l'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄,

1 R_E et R_g représentent chacun l'hydrogène et, dans le cas
où Y est la liaison directe, indépendamment l'un de l'autre
l'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 et
5 X^\ominus représente un anion.

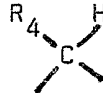
5 Comme reste alkyle en C_1-C_4 éventuellement substitué,
entrent en ligne de compte aussi bien les restes alkyle
ramifiés que non ramifiés; on peut citer par exemple les
restes méthyle, éthyle, n- et isopropyle, ainsi que les
10 restes n-, sec.- et tert.-butyle. Comme substituants, entrent
en considération par exemple les restes : hydroxy, halogène,
aminocarbonyle, alcoycarbonyle, acyle, acyloxy (acyle
est de préférence alkylcarbonyle), phényle, phénoxy ou
benzyloxy, le phényle pouvant être éventuellement substitué
15 par les restes méthyle, méthoxy et/ou halogène. Les
restes alkyle (également dans les restes composés) ont de
préférence 1-4 atomes de carbone. Les substituants préférés
pour les groupes alkyle R_1 sont les restes hydroxy, phény-
le ou alcoxy en C_1-C_4 (par exemple méthoxy ou éthoxy).
20 Dans les composés préférés, R_1 représente un reste méthyle
ou éthyle non substitué ou substitué par un hydroxy.

Un reste alkyle en C_1-C_4 R_2 peut éventuellement être rami-
fié ou non ramifié (par exemple méthyle, éthyle, n- et
25 iso-propyle). Dans les composés préférés, R_2 représente
l'hydrogène, CH_3 ou C_2H_5 .

Si R_3 représente un reste alkyle en C_1-C_4 , entrent en
considération aussi bien les restes alkyle ramifiés que
30 non ramifiés comme c'est indiqué pour R_1 . Les substituants
pour les restes alkyle R_3 sont par exemple les restes
halogène, cyano, alcoxy en C_1-C_4 (par exemple méthoxy,
éthoxy, n- et iso-propoxy), ainsi que phényle, qui est non
substitué ou substitué par les restes méthyle, méthoxy et/
35 ou halogène, ces substituants pouvant être présents dans

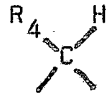
1 le reste phényle par exemple en 1-3, en particulier en 1-2.
 Dans les composés préférés, R₃ est différent de l'hydrogène
 et représente par exemple le reste benzyle et en particulier
 le reste alkyle en C₁-C₄ non substitué ou substitué par un
 5 groupe alcoxy en C₁-C₄.

Il faut faire ressortir les composés de formule (1) où Y
 représente le groupe



10

et R₈ et R₉ représentent l'hydrogène, et parmi ceux-ci,
 en particulier ceux dans lesquels R₃ représente un reste
 alkyle en C₁-C₄ non substitué ou substitué par les restes
 indiqués sous la formule (1), et R₄, R₅ et R₆ représentent
 15 indépendamment les uns des autres un reste alkyle en C₁-C₄.
 Dans les composés de formule (1), où Y représente un groupe



20

le reste du constituant de copulation est donc un reste
 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine éventuellement substitué.

25

Il faut particulièrement mentionner les composés de formu-
 le (1) dans lesquels Y est une liaison directe et R₈ et R₉
 représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène ou
 un reste alkyle en C₁-C₄. Dans ce cas, le reste du consti-
 tuant de copulation est un reste indoline éventuellement
 substitué. Dans les composés préférés de formule (1), où
 Y représente la liaison directe, R₅ représente l'hydrogène,
 30 et R₆, R₈ et R₉ sont indépendamment les uns des autres
 l'hydrogène, les restes méthyle ou éthyle.

35

Si R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ et R₉ (indépendamment les uns des
 autres) représentent un reste alkyle en C₁-C₄, il s'agit
 à chaque fois d'un reste alkyle non ramifié ou ramifié

1 comme par exemple d'un reste méthyle, éthyle, n-propyle,
 iso-propyle et tert.-butyle. Dans les composés préférés,
 R₄, R₅ et R₆ représentent indépendamment les uns des autres
 les restes méthyle ou éthyle et R₇ les restes méthyle ou
 5 phényle.

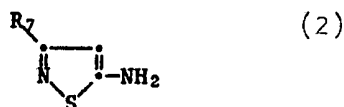
Comme anion X[⊖], entrent en considération les anions, de
 préférence incolores, inorganiques et organiques usuels
 pour les colorants cationiques. L'anion est en général
 10 introduit par le procédé de préparation (par exemple par
 quaternisation) ou par l'isolation ou la purification
 éventuellement effectuées. Mais on peut aussi échanger les
 anions les uns contre les autres, de la manière envi-
 sagée selon les procédés habituels.

15 Les exemples d'anions X[⊖] possibles sont : les ions halogé-
 nure (par exemple chlorure, bromure ou iodure), tétrafluo-
 rure de bore, sulfocyanure, sulfate, alkylsulfate (par
 exemple méthylsulfate ou éthylsulfate), aminosulfate,
 20 chlorate, perchlorate, carbonate, bicarbonate, phosphate,
 phosphomolybdate, phosphotungstate, phosphotungstomolyb-
 date, benzènesulfonate, chlorobenzènesulfonate, naphthalè-
 nesulfonate, toluènesulfonate, oxalate, maléate, formiate,
 acétate, propionate, lactate, succinate, chloroacétate,
 25 tartrate, méthanesulfonate et benzoate, de plus les anions
 complexes, en particulier ceux des sels doubles chlorés de
 zinc, par exemple l'ion zincochlorure.

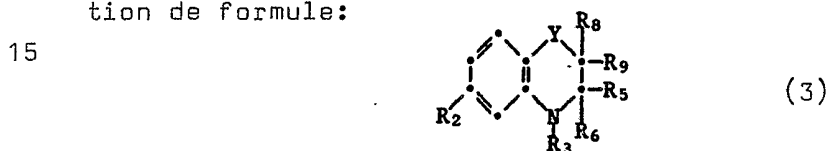
De manière appropriée, X[⊖] représente un ion halogénure,
 30 méthylsulfate, éthylsulfate, phosphate, sulfate, carbonate,
 benzènesulfonate, toluènesulfonate, 4-chlorobenzènesulfo-
 nate, acétate, formiate ou zincochlorure ; en particu-
 lier, les composés conformes à l'invention se présentent
 sous forme d'halogénures (avant tout chlorures), métho-
 35 sulfate, éthosulfate, sulfate, benzène- ou toluènesulfo-

1 nate ou sous forme de sels doubles chlorés de zinc (par
exemple zincochlorures).

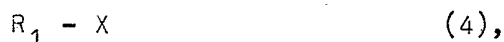
5 Les nouveaux composés isothiazolazoïques cationiques sont
bien accessibles techniquement et peuvent être obtenus selon
des procédés connus en soi, par exemple en diazotant une
amine de formule



dans laquelle R_7 a la signification indiquée dans la
formule (1), en la copulant avec un constituant de copula-
tion de formule:



20 dans laquelle $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_8, R_9$ et Y ont les
significations indiquées dans la formule (1) et en
quaternisant le produit de copulation avec un composé de
formule



25 dans laquelle R_1 a la signification indiquée dans la formu-
le (1) et X représente un reste qui peut être transformé
lors de la quaternisation en l'anion X^{\ominus} .

30 Les amines de formule (2) sont connues et peuvent être
préparées selon des procédés connus. On peut citer par
exemple :

Le 5-amino-3-méthyl-isothiazole, le 5-amino-isothiazole et
5-amino-3-phényl-isothiazole.

35 Sont aussi connus les constituants de copulation de formule
(3), que l'on peut préparer de manière connue. On peut

- 1 citer par exemple :
- N-méthyl-2,2,4,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoléine,
N-méthyl-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoléine,
N-méthyl-2,4-diéthyl-2-méthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoléine,
N-éthyl-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoléine,
N-méthylindoline, N-méthyl-2-méthylindoline ,
N-méthyl-2,3,3-triméthylindoline, N-éthyl-2,3,3-triméthylindoline.
- 10 La diazotation des amines de formule (2) est réalisée de manière connue en soi, avec du nitrite de sodium en milieu aqueux acide, par exemple chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique. Mais la diazotation peut aussi être effectuée avec d'autres agents de diazotation, par exemple avec l'acide nitrosylsulfurique. Un acide supplémentaire peut alors être présent dans le milieu réactionnel, par exemple l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou des mélanges de ces acides, par exemple des mélanges d'acide phosphorique et d'acide acétique. De manière appropriée, la diazotation est réalisée à des températures comprises entre -10 et 30°C, par exemple entre -10°C et la température ambiante.
- 20
- 25 La copulation de l'aminoisothiazole diazoté sur le constituant de copulation de formule (3) est aussi réalisée de manière connue par exemple en milieu acide, aqueux ou aqueux-organique, de préférence à des températures comprises entre -10° et 30°C, de préférence en-dessous de 10°C. Comme acides, on utilise par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. La diazotation et la copulation peuvent être réalisées par exemple par un procédé en un seul réacteur, également dans le même milieu réactionnel.
- 30
- 35 La quaternisation est réalisée de manière appropriée dans

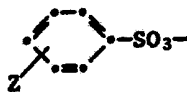
1 un solvant organique indifférent, par exemple dans un hydro-
carbure, chlorohydrocarbure ou nitrohydrocarbure, comme le
benzène, le toluène, le xylène, le tétrachloroéthane, le
5 chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le mono- ou di-
chlorobenzène ou le nitrobenzène, dans un amide d'acide ou
un anhydride d'acide, comme le diméthylformamide, le N-
méthylacétamide, ou l'anhydride acétique, dans le diméthyl-
sulfoxyde ou dans une cétone, comme l'acétone ou la méthyl-
10 éthylcétone. A la place d'un solvant organique, on peut
aussi utiliser un excès d'agent d'alkylation. Mais on peut
aussi travailler en milieu aqueux, par exemple en suspension
aqueuse ou dans l'acide acétique glacial. On réalise
avantageusement la quaternisation à des températures éle-
vées, par exemple 30-200°C, en particulier 80-150°C,
15 en ajoutant éventuellement des agents fixant les acides,
comme une base inorganique, par exemple l'oxyde de magné-
sium, le carbonate de magnésium, le carbonate de sodium,
le carbonate de calcium ou le bicarbonate de sodium, et
éventuellement sous pression. Les conditions les plus favo-
20 rables à chaque fois peuvent être facilement déterminées
par un essai préliminaire.

On utilise pour la quaternisation des agents de quaternisa-
tion R_1-X connus qui introduisent le reste X et dont le
25 reste X est transformé en l'anion X^{\ominus} . Quelques exemples
d'agents de quaternisation R_1-X sont : les halogénures
d'alkyle, les halogénoacétamides, les β -halogénopropioni-
triles, les halogénhydrines, les oxydes d'alkylène, les
esters d'alkyle de l'acide sulfurique ou les esters d'alkyle
30 des acides sulfoniques organiques, par exemple le chlorure,
bromure ou iodure de méthyle, le chlorure, bromure ou iodu-
re d'éthyle, le bromure ou iodure de propyle, le bromure
de butyle, le chlorure ou bromure de benzyle, le chloro-
acétamide, le β -chloropropionitrile, l'éthylènechlorhydrine,
35 le diméthylsulfate, le diéthylsulfate, le dibutylsulfate,

le benzènesulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, d'éthyle, de propyle, ou de butyle, le benzènesulfonate de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec-butyle, et de tertio-butyle, le chlorure ou bromure d'allyle, le chlorure ou bromure de méthallyle, le borofluorure de triméthylxonium, le 1,4-dichloropropène-(2), le 1-chloro-2-vinyl-propène-(2), le 1-chlorobutène-(2), le 1,2-dichloro-propène-(2), le 1-chloro-2-vinyl-propène-(2), le 1-chloro-pentadiène-(2,4), ainsi que l'acrylonitrile, l'acide acrylique, l'acrylamide, l'acrylate de méthyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène.

Les agents de quaternisation R_1-X préférés sont par exemple les halogénures d'alkyle, comme le chlorure de méthyle ou d'éthyle, le bromure de méthyle, d'éthyle ou de butyle ou l'iodure de méthyle ou d'éthyle, mais avant tout les sulfates d'alkyle comme le sulfate de diméthyle, de diéthyle ou de dibutyle, et les esters alkyliques des acides sulfoniques aromatiques, comme le p-toluènesulfonate de méthyle, le benzènesulfonate de méthyle ainsi que les benzènesulfonates de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec-butyle et de tertio-butyle.

Le reste X représente aussi de préférence un halogène (par exemple Cl, Br, I), alkyl-SO₄ ou



(Z = H, halogène, méthyl).

Après la quaternisation, les nouveaux composés de formule (1) peuvent être séparés du milieu réactionnel et séchés ou bien être directement utilisés sous forme de solutions.

1 Dans le cas où c'est souhaité ou nécessaire (par exemple
pour des raisons de solubilité), on peut échanger dans les
composés obtenus de formule (1) l'anion X^{\ominus} de manière
connue en soi contre un autre anion.

5

Les nouveaux composés isothiazolazoïques cationiques de
formule (1) sont utilisés comme colorants pour teindre et,
en y ajoutant des liants et des solvants, pour imprimer
des matières que l'on peut teindre avec des colorants
10 cationiques, en particulier les matières en fibres textiles;
ces matières consistent par exemple en homo- ou copolymères
de l'acrylonitrile (polyacrylonitrile) ou en polyamides ou
polyesters synthétiques qui sont modifiés par des groupes
acides. De plus, les nouveaux composés azoïques cationiques
15 servent aussi pour teindre des câbles au mouillé (teinture
des fibres à l'état de gel), des masses de matière plasti-
que, de préférence constituées des polymères indiqués,
ainsi que des matières cellulosiques tannées, le cuir et
le papier. L'utilisation indiquée des composés azoïques
20 conformes à l'invention ainsi qu'un procédé pour teindre et
imprimer les matières citées précédemment qui consiste à
appliquer un ou plusieurs des composés de formule (1)
sur les matières considérées ou à les y incorporer, sont
aussi des objets de la présente invention, aussi bien que
25 la matière obtenue par ce procédé de teinture.

Pour teindre avec les colorants cationiques de formule
générale (1), conviennent en particulier la tontisse, les
fibres, les fils, les rubans, les tissus ou les tricots en
30 polyacrylonitrile ou en copolymères de l'acrylonitrile,
contenant au moins une fraction de 85 % d'acrylonitrile,
avec d'autres composés vinyliques, comme le chlorure de
vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinyle,
l'acétate de vinyle, la vinylpyridine, le vinylimidazole,
35 l'alcool vinylique, les acrylates et méthacrylates et les

1 acrylamides, méthacrylamides, le dicyanoéthylène
asymétrique. On peut teindre aussi la tontisse, les fibres,
fils, rubans, tissus ou tricots en matières synthétiques
modifiées à l'acide, en particulier en polyesters aroma-
5 tiques modifiés à l'acide ainsi que les fibres de polyami-
de modifiées à l'acide. Les polyesters aromatiques modifiés
à l'acide sont par exemple les produits de polycondensation
obtenus à partir d'acide sulfotéréphtalique et d'éthylène-
glycol, c'est-à-dire les polyéthylèneglycoltéréphtalates
10 contenant des groupes sulfoniques.

On teint de préférence en milieu aqueux neutre ou acide
selon le procédé par épuisement, éventuellement sous
pression ou selon le procédé continu. On introduit alors
15 dans le bain de teinture la matière à teindre à environ
40 à 60°C et on la teint ensuite à la température d'ébul-
lition. On peut aussi teindre sous pression au-dessus de
100°C, par exemple à 110-130°C, dans un appareil de teintu-
re sous pression. Dans la mesure où l'on teint une
20 matière textile, celle-ci peut alors se présenter sous
les formes les plus diverses, par exemple sous forme de
fibres, de fils, de tissus, de tricots, d'articles en
pièces, ou de produits finis.

25 Les composés conformes à l'invention de formule (1) con-
duisent, quand ils sont appliqués sur les matières indi-
quées ci-dessus, à des colorations ou des impressions
principalement bleues à bleu-rougeâtre, qui se caracté-
risent par de très bonnes propriétés, avant tout par une
30 stabilité au pH et des solidités à la vapeur, au frottement
et à la sublimation élevées, très bon pouvoir de montée et
une solidité élevée à la lumière. Avant tout, les
représentants de bas poids moléculaire présentent aussi
un très bon pouvoir de migration et conduisent donc à des
35 teintures uniformes.

1 Les composés conformes à l'invention de formule (1) peuvent être utilisés comme colorants dans les buts indiqués ci-dessus sous forme de composés isolés, ou en mélanges qui contiennent au moins 2 composés de formule (1).

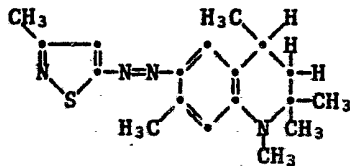
5

Les exemples suivants illustrent davantage l'invention; les parties et pourcentages se rapportent aux poids, du moment que rien d'autre n'est indiqué. Les points de fusion ne sont pas corrigés.

10

Exemple 1: On dissout 15,5 parties de chlorhydrate de 5-amino-3-méthylisothiazole dans 75 parties en volume d'acide phosphorique à 85 % et 25 parties en volume d'eau. On refroidit à 0°C et on ajoute goutte à goutte 50 parties en volume de solution 2N de nitrite de sodium en l'espace d'environ 30 minutes, la température de réaction étant maintenue entre 0 et +3°C. Après l'addition goutte à goutte, on continue d'agiter pendant 30 minutes entre 0 et + 5°C. A cette solution de diazoïque, on ajoute goutte à goutte, à une température de 0 à + 5°C, en l'espace d'environ 30 minutes, une solution refroidie à 0°C de 20,5 parties de N-méthyl-2,2,4,7-tétraméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoléine dans 150 parties en volume d'éthanol. Après avoir continué d'agiter pendant 2 heures entre 0 et + 5°C, la réaction de copulation est terminée. Sous agitation, on verse la masse réactionnelle sur 500 parties en volume d'eau. Alors, la base de colorant de formule

30

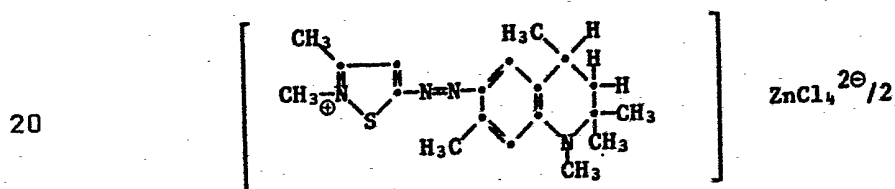


35

précipite sous une forme facilement filtrable. Onessore, on lave à l'eau jusqu'à élimination du sel et de l'acide, et on sèche sous vide entre 50 et 60°C. Rendement : 28,5

1 parties correspondant à 87 % de la quantité théorique.

On dissout 16,4 parties de la base de colorant obtenue dans 250 parties en volume de diméthylformamide et on y
 5 ajoute goutte à goutte 10,0 parties en volume de sulfate de diméthyle à 90 - 100°C. On continue d'agiter pendant 6 heures à 90 - 100°C. La quaternisation est alors quanti-
 tative comme on peut le voir par chromatographie sur couches minces. On chasse le solvant par distillation sous pression
 10 réduite et on reprend ensuite l'huile de colorant restante dans 400 parties en volume d'eau chaude. On filtre jusqu'à limpidité la solution de colorant et on précipite le colorant de la manière habituelle par addition de chlorure de sodium et de chlorure de zinc. Après filtration et
 15 séchage, on obtient ainsi 20,5 parties du colorant de formule



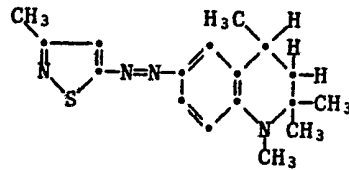
$\lambda_{max} = 608 \text{ nm}$ (mesurée dans le méthanol).

25 Il teint le polyacrylonitrile avec des tons bleu-rougeâtre. Les teintures sont solides à la lumière, à la vapeur et au décatissage.

30 Exemple 2: 6,3 parties de la base de colorant, obtenue par diazotation du chlorhydrate de 5-amino-3-méthyl-isothiazole et copulation du sel de diazonium alors formé sur la N-méthyl-2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoléine selon le procédé indiqué dans l'exemple 1, de formule

35

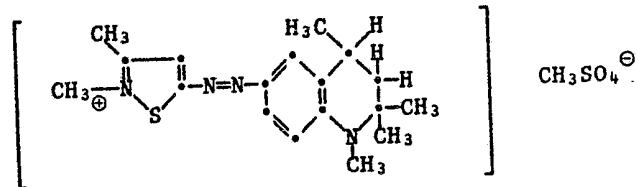
1



5

sont dissoutes dans 100 parties en volume de chlorobenzène à 90°C. On y ajoute goutte à goutte 3,8 parties en volume de diméthylsulfate et on continue d'agiter le mélange pendant 4 heures à 90 - 100°C. On laisse refroidir et on filtre le colorant précipité de formule

10



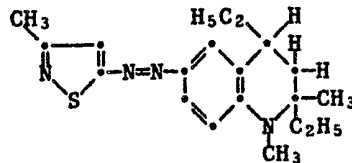
15

et on le sèche sous vide. Le colorant ($\lambda_{\text{max}} = 602 \text{ nm}$, mesuré dans le méthanol) teint le polyacrylonitrile avec une nuance bleue. Les teintures sont solides à la lumière, à la vapeur et au décatissage.

20

Exemple 3: 6,8 parties de la base de colorant, obtenue par diazotation du chlorhydrate de 5-amino-3-méthyl-isothiazole et copulation du sel de diazonium alors formé sur la N-méthyl-2,4-diéthyl-2-méthyl-1,2,3,4-tétrahydroquinoléine selon le procédé indiqué dans l'exemple 1, de formule :

25



30

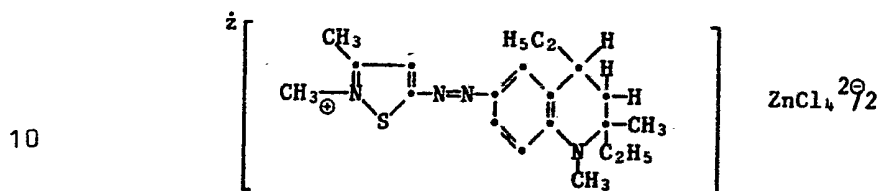
sont dissoutes dans 100 parties en volume de diméthylformamide à 90 - 100°C. On y ajoute goutte à goutte 4,0 parties en volume de diméthylsulfate et on laisse réagir complètement pendant 6 heures à 90 - 100°C. On élimine le solvant par distillation sous pression réduite et on reprend le colorant

35

1 restant dans 150 parties en volume d'eau chaude. On filtre
la solution de colorant jusqu'à ce qu'elle soit claire et
on précipite le colorant par addition de chlorure de so-
dium et de chlorure de zinc.

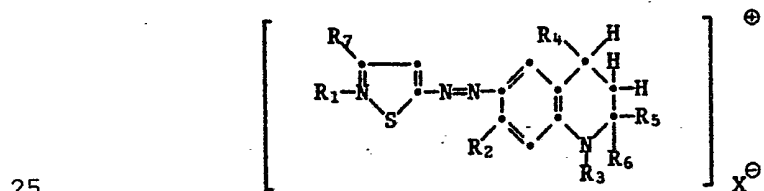
5

Le colorant obtenu de formule



($\lambda_{max} = 602 \text{ nm}$, mesuré dans le méthanol) est essoré et
séch \acute{e} sous vide. Il teint le polyacrylonitrile avec une
15 nuance bleue. Les teintures sont solides à la lumière,
à la vapeur et au décatissage.

Dans le tableau 1 suivant, sont indiqués d'autres colorants
qui sont obtenus selon les indications données dans l'exem-
20 ple 1. Ils correspondent à la formule




dans laquelle les symboles possèdent les significations
indiquées dans les différentes colonnes.

30

35

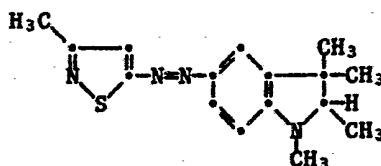
Tableau 1

Ex. N°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	X [⊖]	Nuance sur le polyacrylonitrile
4	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ZnCl ₂ , 2 [⊖] / 2	bleu rougeâtre
5	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"	bleu
6	C ₂ H ₄ OH [*])	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"	bleu rougeâtre
7	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"	bleu
8	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"	bleu rougeâtre
9	CH ₃	H	C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"	bleu
10	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"	bleu rougeâtre
11	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"	bleu rougeâtre
12	CH ₃	H	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	"	bleu
13	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		"	bleu
14	C ₂ H ₄ OH [*])	H	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	"	bleu

*) La quaternisation est réalisée avec l'oxyde d'éthylène.

Les composés indiqués peuvent aussi être isolés avec un autre anion, par exemple sous forme de chlorure, iodure, bromure ou acétate, quand ils sont précipités de la solution réactionnelle avec un sel correspondant (par exemple NaCl, KBr, KI, Na-acétate etc.). Mais ils peuvent aussi être isolés directement sous forme de méthosulfate (voir exemple 2).

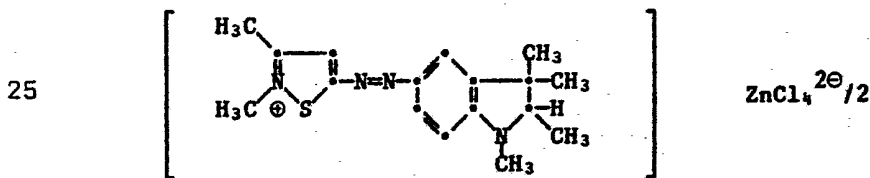
1 Exemple 15: On diazote de la manière décrite dans l'exemple
 1, 15,5 parties de chlorhydrate de 5-amino-3-méthylisothiazole.
 A la solution de diazoïque obtenue, on ajoute goutte
 à goutte, à une température comprise entre 0 et 5°C, en
 5 l'espace de 30 minutes, une solution refroidie à 0°C de
 16,6 parties de N-méthyl-2,3,3-triméthylindoline dans 150
 parties en volume d'éthanol. Après avoir continué d'agiter
 à 0-5°C, la copulation est terminée et on verse la masse
 réactionnelle sous agitation sur 500 parties en volume d'eau. Alors
 10 la base de colorant de formule



15

précipite, on la filtre, la lave à l'eau jusqu'à ce qu'elle
 soit exempte d'acide et de sel et on la sèche sous vide.

On quaternise 14,5 parties de cette base de colorant avec
 20 du diméthylsulfate de la manière décrite dans l'exemple 1,
 et on fait précipiter le produit de quaternisation avec
 NaCl et ZnCl₂. On obtient ainsi le colorant de formule



25

qui teint les fibres de polyacrylonitrile avec une nuance
 bleu-rougeâtre.

30

De manière analogue à ce qui a été décrit dans l'exemple 15,
 on obtient, en utilisant les constituants de copulation
 indoliniques correspondants, les composés indiqués dans
 35 le tableau 2 ci-dessous ayant la formule :

1

5

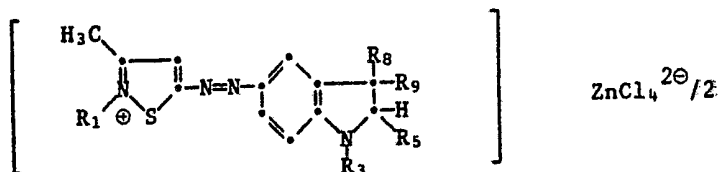


Tableau 2

Ex. N°	R ₁	R ₃	R ₅	R ₈	R ₉	Nuance sur le polyacrylonitrile
16	CH ₃	CH ₃	H	H	H	bleu rougeâtre
17	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	bleu rougeâtre
18	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	bleu rougeâtre
19	C ₂ H ₄ OH*)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	bleu rougeâtre

*) la quaternisation est réalisée avec de l'oxyde d'éthylène.

20 Exemple 20: Un tissu en fibres de polyacrylonitrile est mis dans un bain aqueux à 60°C avec un rapport de bain de 1:80, le bain contenant par litre 0,125 g d'acide acétique glacial, 0,375 g d'acétate de sodium et 0,05 g du colorant décrit dans l'exemple 1 (ou la quantité correspondante d'une préparation solide ou liquide de ce colorant). On chauffe en l'espace de 20 à 30 minutes jusqu'à ébullition et on maintient le bain à cette température pendant 90 minutes. Après le rinçage, on obtient une coloration bleue ayant de bonnes propriétés de solidités.

Exemple 21: Un tissu en fibres de polyester modifié à l'acide est amené à 20°C dans un bain aqueux avec un rapport de bain de 1:40, le bain contenant par litre 3 g de sulfate de sodium, 2 g de sulfate d'ammonium et 2,5 g d'un véhicule à base d'un adjuvant de teinture non-ionogène et étant

1 ajusté à une valeur de pH de 5,5 avec de l'acide formique.
On chauffe à 60°C et ajoute 0,15 g du colorant décrit dans
l'exemple 1 ou la quantité correspondante d'une préparation
solide ou liquide de ce colorant, et on chauffe en environ
5 30 minutes jusqu'à ébullition. On maintient le bain 60 minu-
tes à cette température. Ensuite, on rince et on sèche. On
obtient une coloration bleue ayant de bonnes propriétés de
solidités.

10 Exemple 22: Un tissu en fibres de polyester modifié à l'a-
cide est mis à 20°C, avec un rapport de bain de 1:30, dans un
bain aqueux qui contient par litre 6 g de sulfate de sodium,
2 g de sulfate d'ammonium et 0,15 g du colorant décrit dans
l'exemple 1 ou la quantité correspondante d'une préparation
15 solide ou liquide de ce colorant. On ajuste à une valeur de
pH de 5,5 avec de l'acide formique. On chauffe en récipient
fermé, en l'espace de 45 minutes, à 120°C et on maintient
cette température en agitant pendant 60 minutes. Après
rinçage et séchage, on obtient une coloration bleue ayant
20 de bonnes propriétés de solidités.

Exemple 23: Un tissu en fibres de polyamide modifié à
l'acide est mis à 20°C, avec un rapport de bain de 1:80, dans
un bain aqueux qui contient par litre 3,6 g de dihydrogène-
25 phosphate de potassium, 0,7 g de phosphate disodique,
1 g d'un adjuvant, comme par exemple d'un produit de réac-
tion d'un phénol avec de l'oxyde d'éthylène en excès, et
0,075 g du colorant décrit dans l'exemple 1 (ou la quantité
correspondante d'une préparation solide ou liquide de ce
30 colorant). On chauffe en environ 30 minutes jusqu'à ébulli-
tion et on maintient le bain 60 minutes à cette température.
Après le rinçage et le séchage, on obtient une coloration
bleue ayant de bonnes propriétés de solidités.

35 Si l'on remplace, dans les exemples de teinture 20-23, le

1 colorant de l'exemple 1 par les colorants décrits dans les
exemples 2-19, on obtient aussi des tissus teints avec
des nuances bleues à bleu-rougeâtre ayant de bonnes
propriétés de solidités.

5

10

15

20

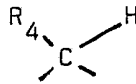
25

30

35

21'

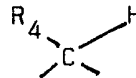
1



et R_8 et R_9 représentent l'hydrogène.

5

3. Composés isothiazolazoïques cationiques selon la revendication 1, où Y représente le groupe :



10 R_3 représente un reste alkyle en C_1-C_4 non substitué ou substitué par les restes indiqués dans la revendication 1, R_4 , R_5 et R_6 représentent indépendamment les uns des autres un reste alkyle en C_1-C_4 , et R_8 et R_9 représentent l'hydrogène.

15

4. Composés isothiazolazoïques cationiques selon la revendication 1, où Y représente la liaison directe et R_8 et R_9 représentent indépendamment l'un de l'autre l'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 .

20

5. Composés isothiazolazoïques cationiques selon une des revendications 1 à 4, où R_1 représente un reste méthyle ou éthyle non substitué ou substitué par un hydroxy.

25

6. Composés isothiazolazoïques cationiques selon une des revendications 1 à 5, où R_2 représente l'hydrogène, le reste méthyle ou le reste éthyle.

30

7. Composés isothiazolazoïques cationiques selon une des revendications 1 à 6, où R_3 représente un reste alkyle en C_1-C_4 non substitué ou substitué par un reste alcoxy en C_1-C_4 .

35

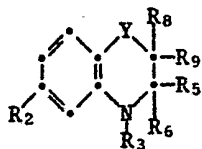
8. Composés isothiazolazoïques cationiques selon une des revendications 1 à 3, où R_4 , R_5 et R_6 représentent indépendamment les uns des autres les restes méthyle ou éthyle.

- 1 9. Composés isothiazolazoïques cationiques selon une des revendications 1 à 8, où R_7 représente les restes méthyle ou phényle.
- 5 10. Composés isothiazolazoïques cationiques selon la revendication 4, où R_5 représente l'hydrogène et R_6 , R_8 et R_9 représentent indépendamment les uns des autres l'hydrogène, le reste méthyle ou le reste éthyle.
- 10 11. Procédé de préparation des composés isothiazolazoïques cationiques définis dans la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on diazote une amine de formule :



où R_7 a la signification indiquée dans la revendication 1, on la copule sur un constituant de copulation de formule:

20



25

où R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_8 , R_9 et Y ont la signification indiquée dans la revendication 1, et on quaternise le produit de copulation avec un composé de formule



30

où R_1 a la signification indiquée dans la revendication 1 et X représente un reste transformable lors de la quaternisation en l'anion X^{\ominus} .

35

1 12. Utilisation des composés isothiazolazoïques cationiques
définis dans la revendication 1 comme colorants pour la
teinture et l'impression des matières que l'on peut teindre
par voie cationique, en particulier des matières textiles.

5

13. Utilisation selon la revendication 12 pour la teinture
et l'impression des fibres en polyacrylonitrile ou des fi-
bres en polyamide ou polyester modifiés à l'acide.

10

14. Les matières teintées ou imprimées selon les revendica-
tions 12 ou 13.

15

20

25

30

35