



Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein
Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

FASCICOLO DEL BREVETTO A5

644 620

① Numero della domanda: 10854/79

③ Titolare/Titolari:
Aziende Colori Nazionali Affini ACNA S.p.A.,
Milano (IT)

② Data di deposito: 07.12.1979

⑦ Inventore/Inventori:
Francesco De Feo, Milano (IT)
Roberto Cipolli, Novara (IT)
Roberto Verdi, Cogliate/Milano (IT)
Federico Tumminello, Milano (IT)
Angelo Mazzocchi, San Fermo della
Battaglia/Como (IT)

③ Priorità: 11.12.1978 IT 30691/78

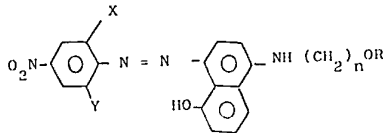
④ Brevetto rilasciato il: 15.08.1984

⑧ Mandatario:
William Blanc & Cie conseils en propriété
industrielle S.A., Lausanne

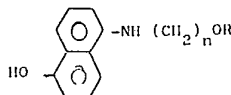
⑤ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 15.08.1984

⑤ Coloranti monoazoici insolubili in acqua e loro procedimento di preparazione.

⑦ Nuovi coloranti monoazoici di formula generale

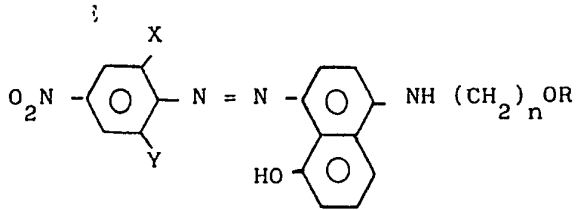


dove
Y = H, alogeno;
X = H, alogeno, alchile o alcossile C₁-C₄, CN, CF₃, NO₂,
SO₂ alchile C₁-C₄, COO alchile C₁-C₄;
n = 2-3
R = alchile C₁-C₄
e nuovi intermedi utili per la preparazione di detti colo-
ranti e aventi formula generale:



RIVENDICAZIONI

1. Coloranti monoazoici di formula generale (I):



dove:

Y = H; Cl; Br

X = H; Cl; Br; alchile C₁-C₄; alcossile C₁-C₄; Cn; CF₃; NO₂;
SO₂ alchile C₁-C₄; COO alchile C₁-C₄

n = 2; 3

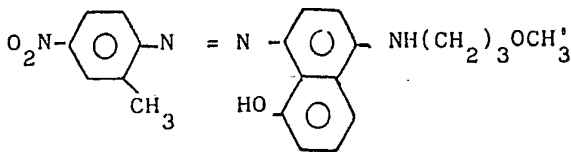
R = alchile C₁-C₄

2. Coloranti monoazoici secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che Y = H, e

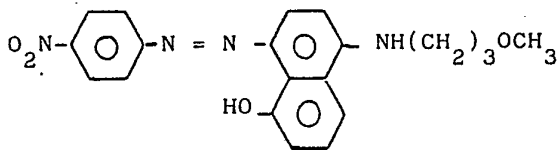
X = CH₃, Br, Cl, OCH₃, CF₃

3. Coloranti monoazoici secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che R = CH₃ ed n = 3.

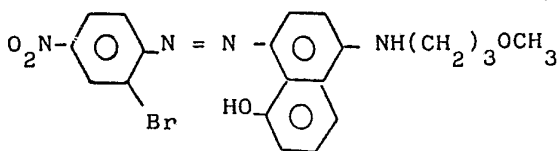
4. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



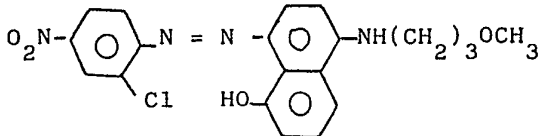
5. Il colorante secondo la rivendicazione 1;



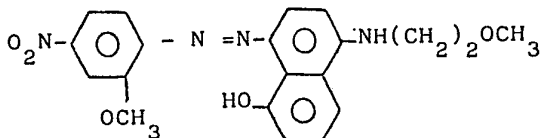
6. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



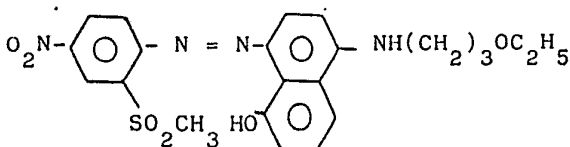
7. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



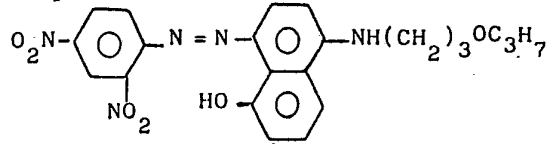
8. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



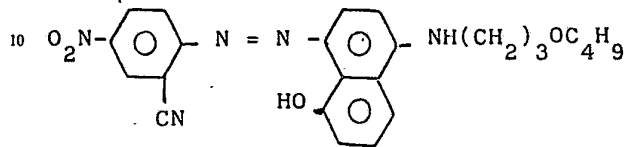
9. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



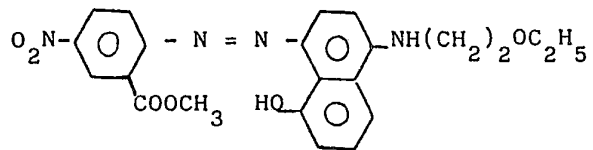
10. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



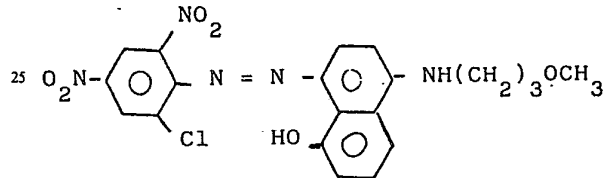
11. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



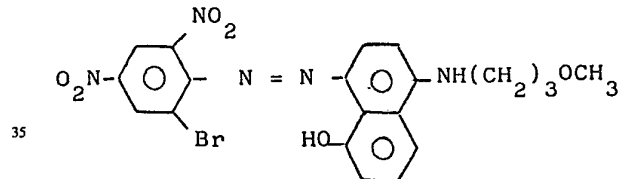
12. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



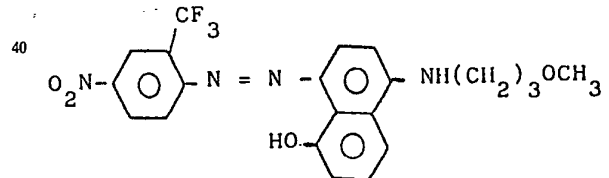
13. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



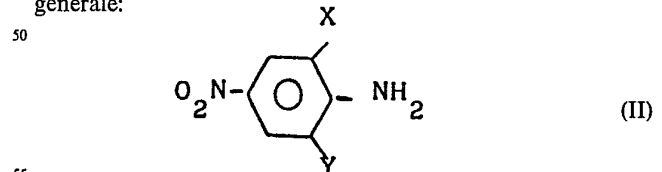
14. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



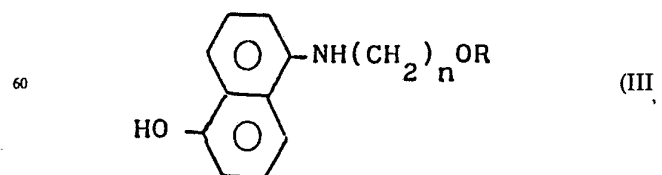
15. Il colorante secondo la rivendicazione 1:



16. Procedimento di preparazione dei coloranti monoazoici di formula generale (I) caratterizzato dal fatto che si fa copulare il sale di diazonio di una ammina di formula generale:



sul nuovo composto di formula generale:



65 in ambiente acquoso a pH = 4 + 5, dove:

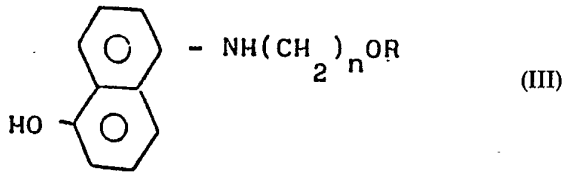
Y = H; Cl; Br

X = H; Cl; Br; alchile C₁-C₄; alcossile C₁-C₄; CN; CF₃; NO₂;
SO₂ alchile C₁-C₄; COO alchile C₁-C₄

$n = 2; 3$

R = alchile C_1-C_4

17. Prodotti composti intermedi di formula generale:



dove:

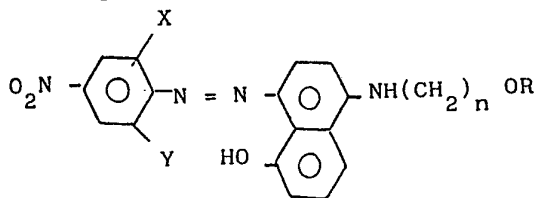
$n = 2; 3$

R = alchile C_1-C_4

quali mezzi per l'esecuzione del procedimento secondo la rivendicazione 16.

La presente invenzione si riferisce ad una serie di coloranti monoazoici insolubili in acqua ed esenti da gruppi idrosolubilizzanti, alla loro sintesi, nonché alla preparazione dei relativi intermedi.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce alla sintesi di nuovi coloranti monoazoici aventi la formula generale seguente:



dove:

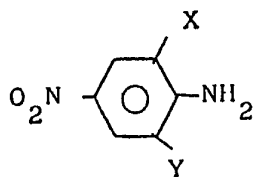
Y = H; Cl; Br

X = H; Cl; Br; alchile C_1-C_4 ; alcossile C_1-C_4 ; Cn; CF_3 ; NO_2 ; SO_2 alchile C_1-C_4 ; COO alchile C_1-C_4

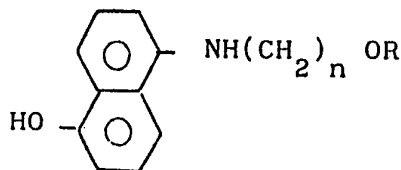
$n = 2; 3$

R = alchile C_1-C_4

I coloranti di formula generale (I) vengono preparati secondo tecniche note, diazotando in ambiente acido un'ammina di formula generale:



e copulando, in ambiente acquoso, preferibilmente a $pH = 4 \div 5$, il diazo così ottenuto con il copulante di formula generale



dove:

X, Y n ed R hanno i significati precedentemente definiti.

I nuovi intermedi di formula generale (III) vengono ottenuti nelle condizioni della reazione di Bucherer, secondo il procedimento descritto negli esempi, facendo reagire la

1,5-diidrossi-naftalina con una alcossi C_1-C_4 alchilen- C_2-C_3 ammina.

In generale i coloranti di formula generale (I) si presentano allo stato di elevata purezza, non rendendosi necessaria alcuna purificazione.

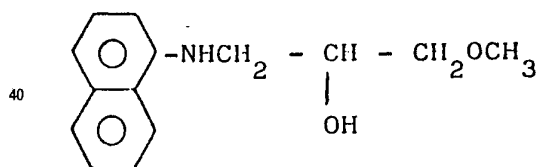
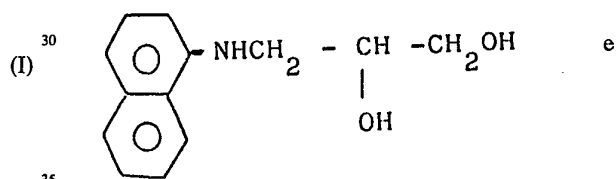
I coloranti monoazoici della presente invenzione sono particolarmente adatti alla tintura ed alla stampa di materiali polimerici sintetici quali, ad esempio, i poliesteri, le poliammidi, il poliacrilonitrile e gli esteri della cellulosa sotto qualsiasi forma.

Applicati secondo i metodi usuali di tintura, ad esempio da bagno acquoso sotto pressione a $130^\circ C$ o per fulardaggio-vaporizzazione o per fulardaggio e riscaldamento con aria secca (Thermosol), ovvero di stampa essi danno su questi materiali tinte e stampe di tono da blu rossastro a blu verde, intense e brillanti e mostrano buona affinità nonché buone solidità alla luce, al lavaggio ed alla sublimazione.

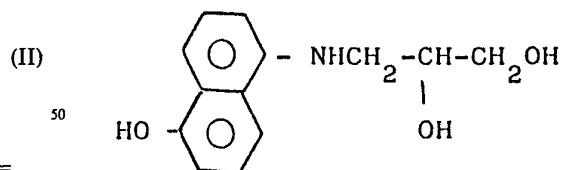
Per l'ottima stabilità mostrata al variare del pH del bagno di tintura, i coloranti monoazoici di formula generale (I) sono particolarmente idonei per la tintura del poliestere ad alta temperatura.

Sono noti coloranti azoici di tonalità compresa dal blu rossastro al blu verdastro di struttura simile a quella dei coloranti della presente invenzione, per esempio quelli descritti nei brevetti:

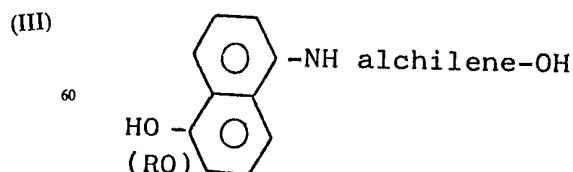
— Brev. Ger. 659 147 e 658 124, in cui la 6-cloro- ovvero la 6-bromo-2,4-dinitroanilina vengono diazotate e copulate rispettivamente su:



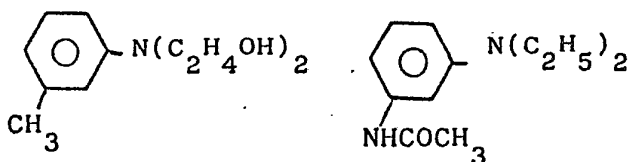
— Brev. U.S. 2 434 150 in cui delle 2-alchilsolfonil-4-nitro-aniline sono diazotate e copulate su:



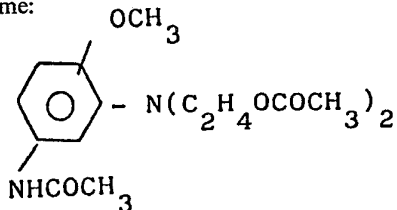
— Brev. Ger. 639 727 in cui 2-ammino benzotiazoli sono diazotati e copulati su:



Sono noti inoltre altri coloranti azoici di tonalità blu derivati per esempio da 2-ammino-5-nitrotiazoli ovvero da 2-amminobenzotiazoli sostituiti diazotati e copulati su N,N-dialchil-aniline sostituite come:



ovvero coloranti derivati da 6-bromo- o da 6-cloro 2,4-dinitro anilina diazotate e copulate su N,N-dialchilililina sostituite come:



Tutti questi coloranti hanno però il difetto di essere poco stabili alle variazioni del pH durante la tintura, o di degradarsi durante la tintura stessa, quando addirittura non presentano bassi valori di solidità alla luce.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che i coloranti della formula generale (I) ottenuti nella presente invenzione mostrano, rispetto a quelli noti, migliorate solidità generali ed in particolare alla luce ed alla sublimazione, e notevole miglioramento nelle proprietà tintoriali, ed in particolare una elevata stabilità alle variazioni del pH del bagno di tintura: praticamente non si notano sostanziali differenze di tono fra tinte condotte a pH compresi tra 7 e 3.

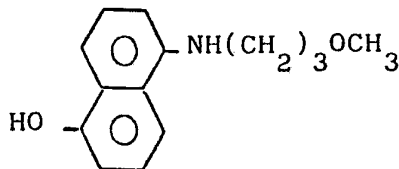
Per le applicazioni succitate i coloranti allo stato secco o di pasta, vengono macinati in presenza di opportuni agenti disperdenti, quali, ad esempio, ligninsolfonato di sodio, fino ad una grandezza di particelle di 0,5 - 1 μ , ed applicati sulle fibre secondo le tecniche sopra citate.

I seguenti esempi illustrano, senza limitarle, le caratteristiche dell'invenzione. Ove non altrimenti specificato il termine «parti» deve essere inteso come espresso in unità di peso.

Esempio 1

1,52 parti di 2-metil-4-nitro-anilina vengono trattate a caldo con 4,0 parti di volume di HCl d = 1,18 e 30 parti in volume di acqua. Dopo raffreddamento della soluzione a 5 - 10°C si aggiungono lentamente 0,69 p. di sodio nitrito in 10 p. in volume di acqua.

La soluzione del diazo viene quindi chiarificata e colata, a 5 - 10°C, su una soluzione di 2,31 parti del copulante:

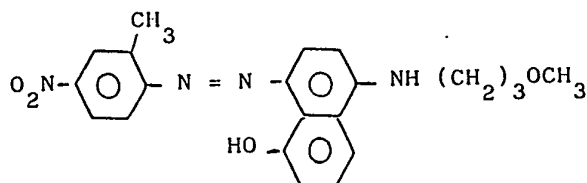


in 20 parti in volume di acido acetico e 50 parti in volume di acqua.

Durante la copulazione si mantiene il pH = 4 ÷ 5 per aggiunta di acetato sodio cristalli.

Dopo 30' di agitazione si filtra, si lava il precipitato con acqua e si essicca.

Si ottengono 3,8 parti del colorante:



che tinge le fibre sintetiche, in particolare le fibre poliestere, in tono blu marino rossastro, intenso e brillante, con buona solidità alla luce, ad umido ed alla sublimazione: ottima risulta pure la stabilità del colorante al variare del pH di tintura del valore 3 al valore 7.

Il copulante usato nell'esempio descritto viene sintetizzato nel modo seguente.

2,0 parti di 3-metossi-propilamina vengono trattate con 27,4 parti in volume di NaHSO₃ d = 1,309 e 100 parti in volume di acqua. Si lascia agitare la soluzione per 10 minuti a temperatura ambiente, quindi si caricano 20,3 parti di 1,5-diidrossi-naftalina e 14,7 p. di 3-metossi-propilamina, si alza la temperatura a 106°C e si tiene a tale valore per 27 ore. Al termine si raffredda la soluzione alla temperatura di 20°C e si porta a pH = 14 con idrato sodico d = 1,18. Si lascia in agitazione per 1 ora, quindi si filtra separando la 1,5-bis (3-metossi-propilamino)-naftalina.

Il filtrato viene acidificato con HCl d = 1,09 a pM = 1, trattato con carboraffina e lasciato agitare per circa 1 ora; successivamente si filtra per eliminare la 1,5-diidrossi-naftalina non reagita.

Il filtrato viene di nuovo trattato con NaOH d = 1,18 fino a pH = 7: si ha la precipitazione dell'1-(3-metossi-propilamino)-5-idrossinaftalina, dapprima sotto forma di olio denso e poi come solido cristallino che viene separato per filtrazione. Dopo lavaggio ed essiccamento del pannello, si ottengono 17,7 parti (resa 58,8%) di prodotto avente p.f. = 78-80°C e la seguente analisi elementare:

calcolata %	C	H	N
trovata %	72,73	7,36	6,06
	72,15	7,29	6,03

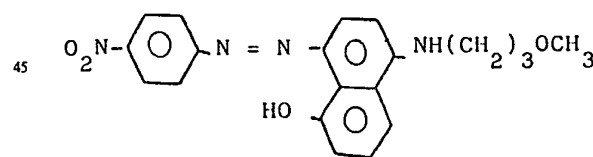
Esempio 2

1,38 parti di p-nitro-anilina vengono disciolte in 4,0 parti in volume di HCl d = 1,18 e 20 p. in volume di acqua.

Si diazota a 5-10°C caricando lentamente una soluzione di 0,69 parti di sodio nitrito in 10 parti in volume di acqua.

La soluzione del diazo, dopo chiarificazione, viene colata a 5-10°C su una soluzione di 2,31 parti del copulante dell'esempio 1 in 20 parti in volume di acido acetico e 50 parti in volume di acqua.

Procedendo poi come descritto nell'esempio 1, si recuperano 3,65 parti del colorante:

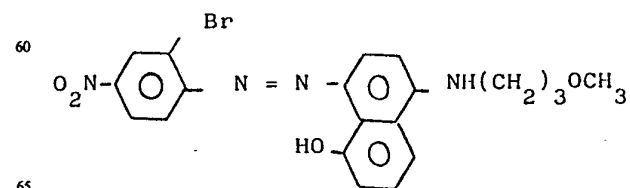


che tinge le fibre surriportate in tono blu marino molto rossastro di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

Esempio 3

2,17 parti di 2-bromo-4-nitro-anilina vengono diazotate e copulate su 2,31 parti del copulante dell'esempio 1, secondo le modalità riportate nell'esempio 1.

Si ottengono 4,4 parti del colorante:

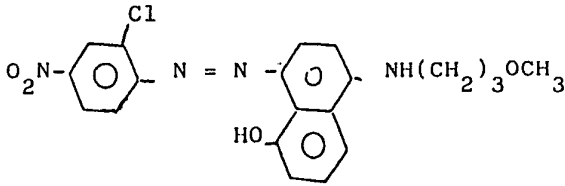


che tinge le fibre surriportate in tono blu molto verdastro di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

Esempio 4

1,73 parti di 2-cloro-4-nitro-anilina vengono diazotate e copulate su 2,31 parti di copulante dell'esempio 1 secondo le modalità riportate nell'esempio 1.

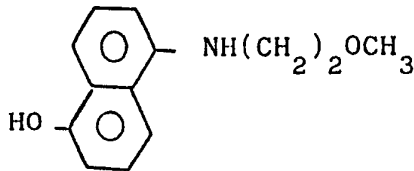
Si ottengono 3,9 parti del colorante:



che tinge le fibre surriportate in tono blu scuro verdastro di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

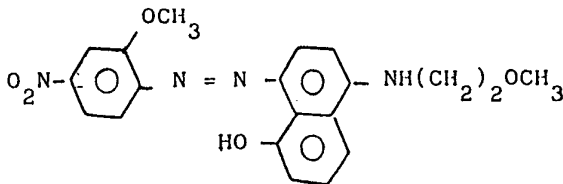
Esempio 5

1,68 parti di 2-metossi-4-nitro-anilina vengono diazotate secondo le modalità riportate nell'esempio 1 e copulate su 2,17 part del copulante:



in 20 parti in volume di acido acetico e 50 parti in volume di acqua.

Procedendo poi come descritto nell'esempio 1 si ottengono 3,75 parti del colorante:

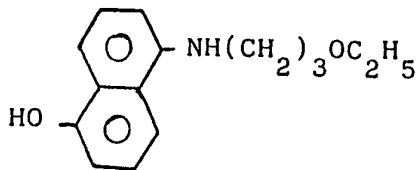


che tinge le fibre surriportate in tono blu marino rossastro di buone solidità generali e ottima stabilità al pH. Il copulante è stato sintetizzato con procedimento analogo a quello descritto nell'esempio 1.

Esempio 6

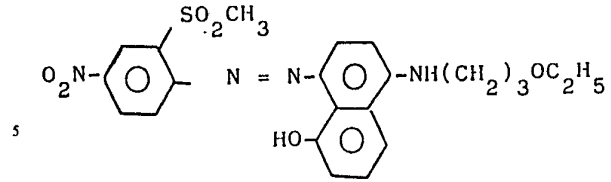
2,16 parti del 2-metilsolfonil-4-nitroanilina vengono aggiunte, a 0 - 5°C e nel tempo di 1 ora, ad una soluzione costituita da 0,69 parti di sodio nitrito in 20 parti in volume di H₂SO₄ d = 1,84.

Dopo una ulteriore agitazione di 30' la soluzione del diazo viene colata a 5 - 10°C su una soluzione di 2,45 parti del copulante:



in 15 parti in volume di acido acetico e 40 parti in volume di acqua. Durante la copulazione si mantiene il pH = 4 ÷ 5 per aggiunta di acetato sodico cristalli.

Dopo 1 h di agitazione, si filtra e si lava il precipitato con acqua. Per essiccamento del pannello si ottengono 4,4 parti del colorante

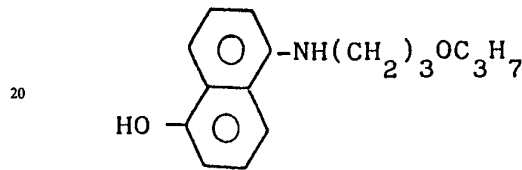


che tinge le fibre surriportate in tono blu verde di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

Il copulante è stato sintetizzato in maniera analoga a quella descritta nell'esempio 1.

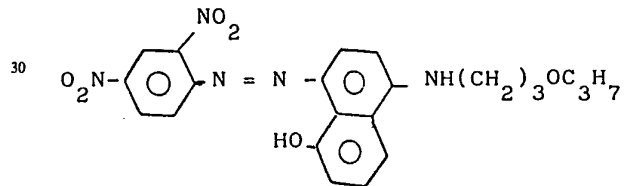
Esempio 7

1,83 parti di 2,4-dinitro-anilina vengono diazotate secondo le modalità riportate nell'esempio 6 e copulate su 2,59 parti del copulante:



in 20 parti in volume di acido acetico e 40 parti in volume di acqua.

Procedendo poi in maniera analoga a quanto descritto nell'esempio 6, si ottengono 4,35 parti del colorante



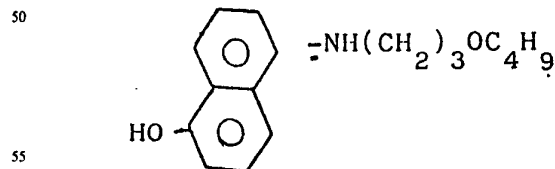
che tinge le fibre surriportate in tono blu verde di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

Il copulante è stato sintetizzato con procedimento analogo a quello descritto nell'esempio 1.

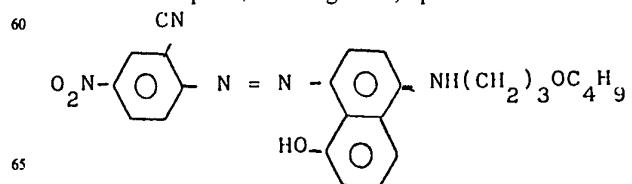
Esempio 8

Una soluzione di 1,63 parti di 2-ciano-4-nitroanilina in 20 parti di acido acetico, 4 parti di acido propionico e 2 parti in volume di acqua viene raffreddata a 5 - 10°C, quindi di vi si caricano lentamente 10 parti in volume di acido nitrosilsoforico 1N.

Dopo ca 1 h di ulteriore agitazione a 5 - 10°C, la soluzione del diazo viene colata lentamente su una soluzione di 2,73 parti del copulante:



in 20 parti in volume di acido acetico e 40 parti in volume di acqua. Procedendo poi in maniera analoga a quella descritta nell'esempio 6, si ottengono 4,2 parti del colorante:



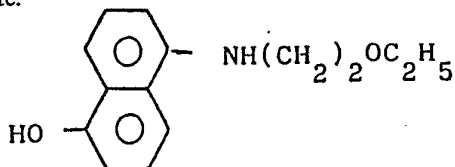
che tinge le fibre surriportate in tono blu verde di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

Il copulante è stato sintetizzato con procedimento analogo a quello descritto nell'esempio 1.

Esempio 9

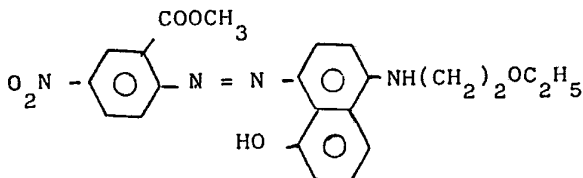
Ad una soluzione costituita da 1,96 parti dell'estere metilico dell'acido 2-ammino-5-nitro-benzoico in 10 parti in volume di H_2SO_4 $d = 1,84$ e raffreddata a $0 - 5^\circ C$ viene aggiunta nel tempo di 1 ora una soluzione di 0,69 parti di sodio nitrito in 10 parti in volume di H_2SO_4 $d = 1,84$.

Dopo ulteriore agitazione di 1 ora, la soluzione del diazo viene colata a $5 - 10^\circ C$ su una soluzione di 2,31 parti del copulante:



in 20 parti in volume di acido acetico e 50 parti in volume di acqua.

Procedendo poi in maniera analoga a quanto descritto nell'esempio 6, si ottengono 4,1 parti del colorante:



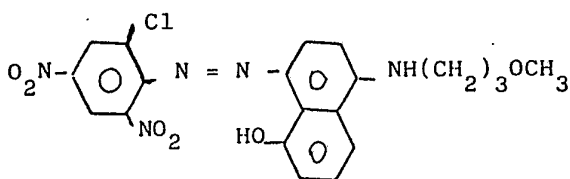
che tinge le fibre surriportate in tono blu verde di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

Il copulante è stato sintetizzato con procedimento analogo a quello descritto nell'esempio 1.

Esempio 10

2,18 parti di 2,4-dinitro-6-cloro-anilina vengono diazotate secondo le modalità riportate nell'esempio 9 e copulate su 2,31 parti del copulante dell'esempio 1 secondo le modalità riportate nell'esempio 1.

Si ottengono 4,35 parti del colorante:

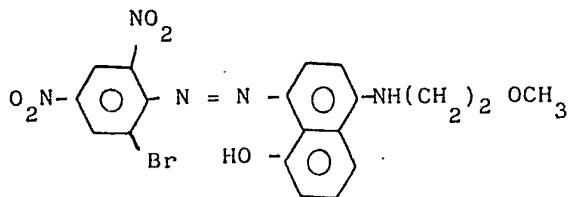


che tinge le fibre surriportate in tono blu molto verde di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

Esempio 11

2,62 parti di 2,4-dinitro-6-bromo-anilina vengono diazotate e copulate su 2,17 parti del copulante dell'esempio 5 secondo il procedimento descritto nell'esempio 9.

Si ottengono 4,8 parti del colorante:

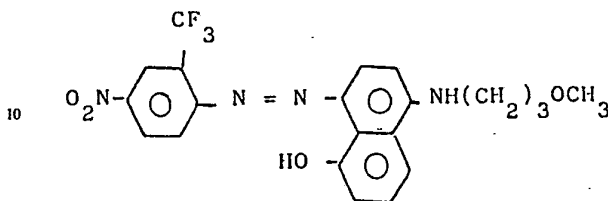


che tinge le fibre surriportate in tono blu molto verde di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

Esempio 12

2,06 parti di 2-trifluoro-metil-4-nitroanilina vengono diazotate e copulate su 2,31 parti del copulante dell'esempio 1 secondo le modalità riportate nell'esempio 1.

Si ottengono 4,25 parti del colorante:



che tinge le fibre surriportate in tono blu verdastro e di buone solidità generali e ottima stabilità al pH.

Esempio 13

0,6 parti del colorante dell'esempio 1, preventivamente microfiniate, vengono aggiunte ad un bagno di tintura a $40^\circ C$ contenente 100 parti di filato di poliestere.

Si porta il pH a 5 con acido acetico indi, operando con un rapporto bagno 1 : 15, si riscalda lentamente il bagno a $130 \div 135^\circ C$ e si tinge a questa temperatura per 1 ora.

Si raffredda, si scarica il bagno e si effettua sul materiale tinto il normale trattamento di pulitura alcalino riducente. Si ottiene una tintura di tono blu marino rossastro intensa e brillante con buone solidità alla luce, ad umido ed alla sublimazione, e con ottima stabilità al variare del pH di tintura dal valore 7 al valore 3: il tono rimane praticamente inalterato da pH 7 a pH 3.

Operando in modo simile a quello descritto negli esempi precedenti, si ottengono i seguenti coloranti monoazoi-

ci di formula generale (I):

No. Esempio	X	Y	n	R	Tono colorante su fibra poliestere
14	SO ₂ C ₂ H ₅	H	3	CH ₃	Blu verde
15	NO ₂	H	3	CH ₃	Blu verde
16	CN	H	3	CH ₃	Blu verde
17	Br	H	2	CH ₃	Blu verdastro
18	CH ₃	H	2	C ₂ H ₅	Blu marino rossastro
19	OCH ₃	H	2	C ₃ H ₇	Blu marino rossastro
20	NO ₂	Cl	2	C ₄ H ₉	Blu molto verde
21	NO ₂	Br	2	CH ₃	Blu molto verde
22	Cl	Cl	3	C ₄ H ₉	Blu verde
23	Br	Br	3	C ₃ H ₇	Blu verde
24	CN	Br	3	C ₂ H ₅	Blu molto verde
25	CF ₃	H	3	C ₃ H ₇	Blu verdastro