MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

| | |
|---|---|
| **DOMANDA NUMERO** | **101990900156137** |
| **Data Deposito** | **17/12/1990** |
| **Data Pubblicazione** | **17/06/1992** |

| | |
|---|---|
| **Priorità** | P3941620.8 |
| **Nazione Priorità** | DE |
| **Data Deposito Priorità** | |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---|---|---|---|---|
| C | 09 | B | | |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---|---|---|---|---|
| D | 06 | P | | |

Titolo

COLORANTI DOTATI DI REATTIVITA' NEI CONFRONTI DELLE FIBRE.

SANDOZ A. G.

DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di brevetto d'invenzione, avente per titolo:

"Coloranti dotati di reattività nei confronti delle fibre"

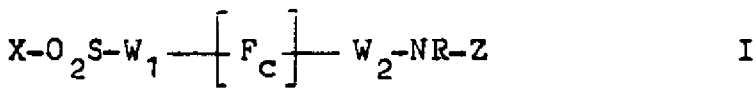
a nome: SANDOZ A. G.

48 578 A/90

---

La presente invenzione si riferisce ai composti cromofori che contengono gruppi reattivi nei confronti delle fibre e ad un procedimento per la loro preparazione. Questi composti sono convenienti per l'impiego come coloranti reattivi nei confronti delle fibre, in un qualsiasi convenzionale procedimento di tintura o di stampa.

Più particolarmente, l'invenzione fornisce composti di formula I:



I

e suoi sali,

in cui:

$F_c$ rappresenta il radicale di un cromoforo scelto dalla serie dei coloranti monoazo, disazo, poliazo, formazan, antrachinone, ftalocianina, diossazina, fenazina ed azometina, il quale si presenta in forma di complesso metallico o privo di metalli,

ciascuno dei gruppi $W_1$ e $W_2$ rappresenta indi

SANDOZ A. G.

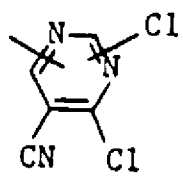
pendentemente un legame diretto oppure un gruppo di allacciamento il quale è attaccato ad un atomo di carbonio di un anello carbociclico aromatico oppure ad un atomo di carbonio o di azoto di un anello eterociclico aromatico presente nel gruppo $F_C$,

X rappresenta $-CH=CH_2$ oppure alchilene$(CH_2-CH_4)-Y$,

Y rappresenta un ossidrile oppure un radicale che può essere suddiviso in condizioni alcaline, per esempio $-OSO_3H$, Cl, Br, $-OPO_3H_2$, $-SSO_3H$, $-OCOCH_3$, $-OCOC_6H_5$ oppure $-OSO_2CH_3$,

R rappresenta idrogeno, un radicale alchilico $C_1$-$C_4$ non sostituito oppure un radicale alchilico $C_1$-$C_4$ monosostituito da ossidrile, alogeno, ciano, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oppure $-COOH$, e

Z rappresenta

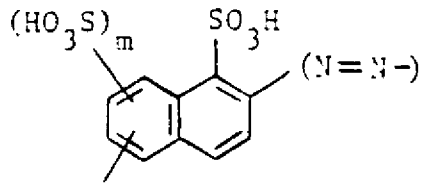


,

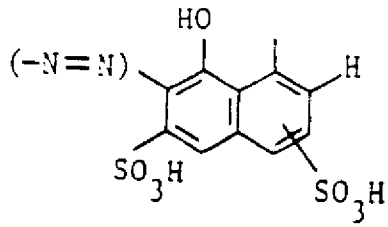
con le condizioni che:

(1) il radicale $-\left[F_C\right]-$ non contiene alcun ulteriore gruppo reattivo nei confronti delle fibre; e

(2) quando $-\left[F_C\right]-$ rappresenta il radicale di un colorante monoazoico contenente un radicale (x) come radicale componente diazoico ed un radicale (y) come radicale del componente copulante,




(x)




(y)

in cui m è 0 oppure 1,

allora

(2.1) il radicale (x) porta $-W_2-NR-Z$ ed il radicale (y) porta $-W_1-SO_2-X$; oppure

(2.2) nel caso in cui il radicale (x) porti $-W_1-SO_2-X$, nel gruppo $-W_2-NR-Z$ legato a (y), allora $W_2$ è diverso da un legame diretto;

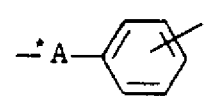
ed un miscuglio dei composti di formula I o dei loro sali.

Nella descrizione, un qualsiasi gruppo alchilico o alchilenico presente è lineare o ramificato a meno che non sia indicato diversamente. In un qualsiasi gruppo alchilico o alchilenico idrossi-sostituito, il quale è attaccato ad un atomo di azoto, il gruppo ossidrilico è preferibilmente legato ad un atomo di carbonio che non è direttamente attaccato a questo atomo di azoto. In un qualsiasi gruppo alchilenico contenente due gruppi ossidrilici, i gruppi ossidrilici sono legati a diversi atomi di carbonio che preferibilmente non sono adiacenti uno allo altro.

In una qualsiasi catena alchilenica interrotta da -O- oppure da -NR- (in cui R risponde alla precedente definizione), che è attaccato ad un atomo di azoto, preferibilmente il gruppo -O- oppure -NR- è legato ad un atomo di carbonio della catena alchilenica che non è direttamente attaccato all'atomo di azoto.

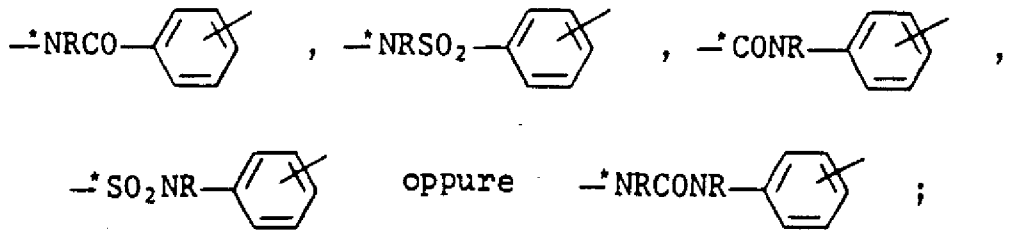
Un qualsiasi alogeno è preferibilmente fluoro, cloro o bromo; con maggiore preferenza, si tratta di cloro o bromo in modo speciale cloro.

Preferibilmente, $F_C$ è il radicale di un colorante monoazoico, disazoico, formazan o antrachinone che è una forma di complesso metallico o priva di metalli. Se il radicale cromoforo è usato in forma di complesso metallico, esso si presenta preferibilmente in una forma di complesso con il rame in rapporto 1:1.

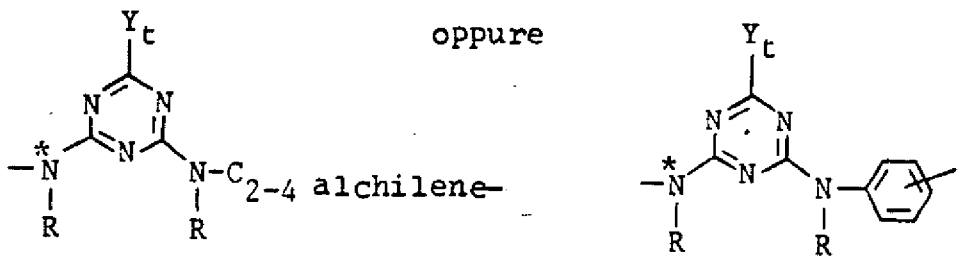
Un gruppo di concatenamento $W_1$ quando è diverso da un legame diretto è preferibilmente un radicale bivalente -NR-, -A-, -*NR-A-, -*NRCO-A-, -*CONR-A-, -*$SO_2$NR-A-, -*NRCONR-A- oppure  ,

in cui ciascun gruppo A rappresenta indipendentemente un alchilene $C_1$-$C_8$ il quale è a catena diritta o ramificata e più preferibilmente è un gruppo alchi-

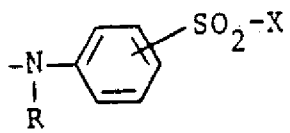
lenico lineare, oppure un gruppo alchilenico $C_3$-$C_8$ il quale è interrotto da -O- oppure da -NR-; inoltre, un radicale bivalente:



oppure un radicale bivalente rispondente alla formula:



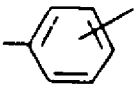
in cui $Y_t$ rappresenta un gruppo ossidrilico, -NHR, -NRR, -NR-alchilene($C_2$-$C_4$)-$SO_2$-X, alchilene($C_2$-$C_4$)-O-alchilene($C_2$-$C_4$)-$SO_2$-X oppure

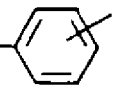


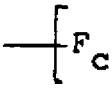
nei summenzionati radicali bivalente, ciascuno dei gruppi R e ciascuno dei gruppi X sono come indipendentemente definiti precedentemente e l'atomo oppure il legame libero indicato con un asterisco è attaccato al gruppo —[$F_c$]—.

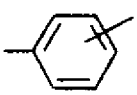
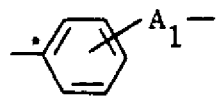
Con maggiore preferenza, $W_1$ rappresenta un legame diretto, un alchilene $C_1$-$C_4$ a catena diritta,

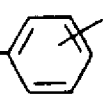
alchilene($C_2$-$C_3$)-O-alchilene($C_2$-$C_3$)-,

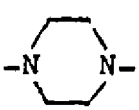
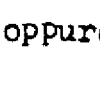
-*alchilene($C_1$-$C_4$)-  ,

-*$NR_a$CO$NR_a$-alchilene($C_1$-$C_4$)- oppure -*$NR_a$CO$R_a$-  ,

in cui ciascuno dei gruppi $R_a$ è indipendentemente come nel seguito definito, e ciascun legame libero in un qualsiasi anello fenilico si trova preferibilmente nella posizione <u>meta</u> o nella posizione <u>para</u> e l'atomo asteriscato oppure il legame libero è attaccato a  .

Un gruppo di concatenamento o ponte $W_2$ quando è diverso da un legame diretto è preferibilmente un radicale bivalente $-A_1-$, -*$A_1$-  ,  ,

-*CO-$A_1$-, -*NR-$A_1$-, -*$SO_2$-$A_1$-, -*$SO_2$NR-$A_1$- oppure -*CONR-$A_1$-, in cui ciascun gruppo $A_1$ rappresenta indipendentemente un alchilene $C_1$-$C_4$ oppure un idrossialchilene $C_2$-$C_4$ oppure $W_2$ rappresenta -*NRCO- 

oppure $-W_2-NR-$ rappresenta preferibilmente  , -*NR-$A_1$-  oppure -*  -$A_1$-NR- in cui ciascun gruppo $A_1$ è indipendentemente come precedentemente definito;

nei radicali bivalenti menzionati con riferi

mento a $W_2$ , ciascun gruppo R è indipendentemente come sopra definito e l'atomo o il legame libero indicato con l'asterisco è attaccato a —[$F_c$]—.

Più preferibilmente, $W_2$ rappresenta un legame diretto, alchilene $C_1$-$C_4$, idrossialchilene $C_2$-$C_4$ oppure -*$NR_aCO$-  ,

in cui $R_a$ è indipendentemente come nel seguito definito, il legame libero nel gruppo fenilico si trova preferibilmente nella posizione meta o para e l'atomo di N marcato è attaccato a —[$F_c$]—.

Un qualsiasi gruppo Y come un radicale che può essere rimosso in condizioni alcaline è preferibilmente $-OSO_3H$.

Preferibilmente, X rappresenta $X_a$, in cui $X_a$ rappresenta $-CH=CH_2$, -alchilene($C_2$-$C_3$)-OH oppure alchilene($C_2$-$C_3$)-$OSO_3H$; con maggiore preferenza, X rappresenta $X_b$, in cui $X_b$ rappresenta $-CH=CH_2$, $-CH_2CH_2OH$ oppure $-CH_2CH_2OSO_3H$; con la massima preferenza, X rappresenta $X_c$, in cui $X_c$ rappresenta $-CH=CH_2$ oppure $-CH_2CH_2OSO_3H$, specialmente $-CH_2CH_2OSO_3H$.

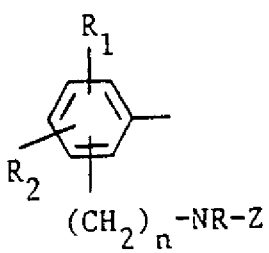
Ciascun gruppo R è preferibilmente $R_a$, in cui ciascun gruppo $R_a$ rappresenta indipendentemente idrogeno, metile, etile, 2-idrossietile, $-(CH_2)_rSO_3H$, $-(CH_2)_rOSO_3H$ oppure $-(CH_2)_rCOOH$, in cui r è 1, 2 o

3. Con maggiore preferenza, ciascun gruppo R rappresenta $R_b$, in cui ciascun $R_b$ rappresenta indipendentemente idrogeno o metile. Con la massima preferenza, ciascun gruppo R rappresenta idrogeno.

I composti preferiti rispondenti alla formula I che sono complessi di metalli o privi di metalli corrispondono ai seguenti composti dei tipi da (1) a (6).

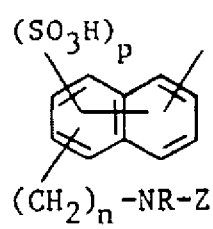
Nelle formule che verranno riportate nel seguito, i seguenti simboli da $D_1$ a $D_4$ sono usati come radicali di componenti diazoici:

$D_1$ rappresenta un radicale di formula (a):



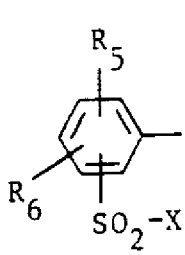
(a)

$D_2$ rappresenta un radicale di formula (b):



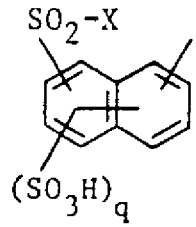
(b)

$D_3$ rappresenta un radicale di formula (c):



(c)

$D_4$ rappresenta un radicale di formula (d):



(d)

in cui:

ciascuno dei radicali $R_1$ e $R_2$ rappresenta indipendentemente idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, -COOH oppure $-SO_3H$,

$R_5$ rappresenta idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, -COOH oppure $-SO_3H$,

$R_6$ rappresenta idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$ o alcossile $C_1$-$C_4$,

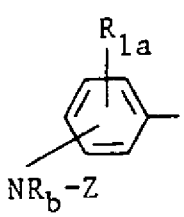
n è 0 oppure 1,

p è 1 oppure 2,

q è 0, 1 oppure 2,

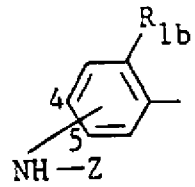
e ciascuno dei radicali R, X e Z è come precedentemente definito.

$D_1$ assume preferibilmente il significato di $D_{1a}$ e con maggiore preferenza $D_{1b}$, in cui $D_{1a}$ rappresenta un radicale di formula ($a_1$)



($a_1$)

e $D_{1b}$ rappresenta un radicale di formula ($a_2$)




($a_2$)

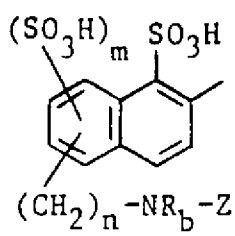
in cui:

$R_{1a}$ rappresenta idrogeno, metile, metossile, -COOH oppure $-SO_3H$,

$R_{1b}$ rappresenta idrogeno, -COOH oppure $-SO_3H$, -NH-Z si trova nella posizione 4 o 5, e

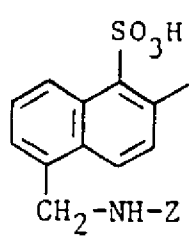
$R_b$ e Z sono come precedentemente definiti.

$D_2$ assume il significato preferibile di $D_{2a}$ e più preferibilmente $D_{2b}$, in cui $D_{2a}$ rappresenta un radicale di formula ($b_1$)




($b_1$)

e $D_{2b}$ rappresenta un radicale di formula ($b_2$)



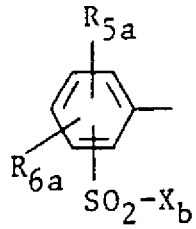

($b_2$)

in cui m, n, $R_b$ e Z sono come precedentemente definiti.

$D_3$ assume preferibilmente il significato di $D_{3a}$ e con maggiore preferenza $D_{3b}$, in cui $D_{3a}$ rap-

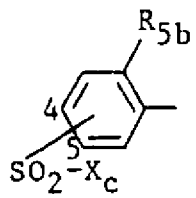
SANDOZ A. G.

presenta un radicale di formula ($c_1$)



($c_1$)

e $D_{3b}$ rappresenta un radicale di formula ($c_2$)



($c_2$)

in cui:

$R_{5a}$ rappresenta idrogeno, metile, metossile, -COOH oppure $-SO_3H$,

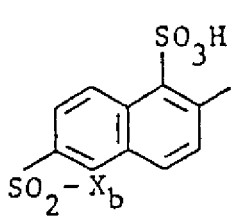
$R_{6a}$ rappresenta idrogeno, metile o metossile,

$R_{5b}$ rappresenta idrogeno o $-SO_3H$,

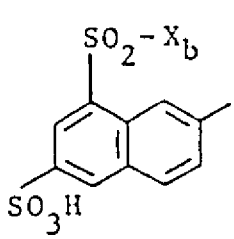
$-SO_2-X_c$ si trova nella posizione 4 o 5,

ed $X_b$ ed $X_c$ sono come precedentemente definiti.

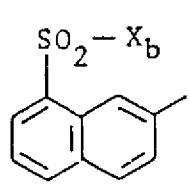
Il significato preferibile di $D_4$ è $D_{4a}$ e con maggiore preferenza $D_{4b}$, in cui $D_{4a}$ rappresenta un radicale di una delle formule da ($d_1$) a ($d_4$),



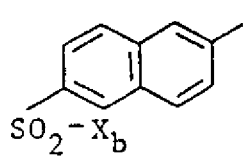
($d_1$)



($d_2$)



($d_3$)



($d_4$)

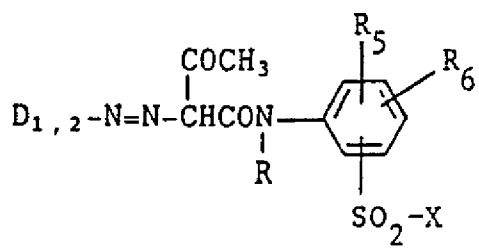
in cui $X_b$ è come precedentemente definito,

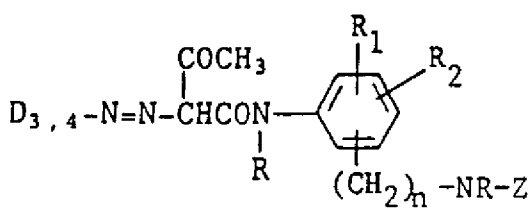
e $D_{4b}$ rappresenta un radicale di una delle formule da ($d_1$) a ($d_4$) in cui ciascuno dei radicali $X_b$ assume il significato di $X_c$, in cui $X_c$ è come precedentemente definito.

$D_{1,2}$ viene usato per un radicale di un componente diazoico $D_1$ o $D_2$; $D_{3,4}$ viene usato per un radicale di un componente diazoico $D_3$ o $D_4$.

Tipo (1): monoazo composti, privi di metalli

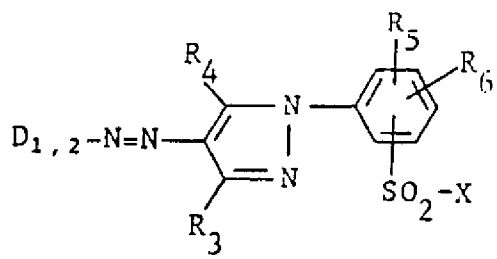
1a)

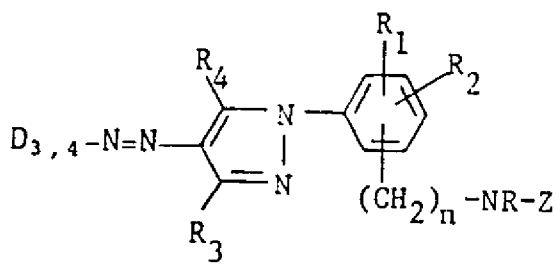




in cui R, $R_1$, $R_2$, $R_5$, $R_6$, X, Z e n sono come precedentemente definiti;

1b)





in cui $R_3$ rappresenta $CH_3$, -COOH oppure $-CONH_2$,

$R_4$ rappresenta OH oppure $NH_2$, e

R, $R_1$, $R_2$, $R_5$, $R_6$, X e Z e n sono come precedentemente definiti.

Di maggiore preferenza sono i composti 1a) e 1b) in cui:

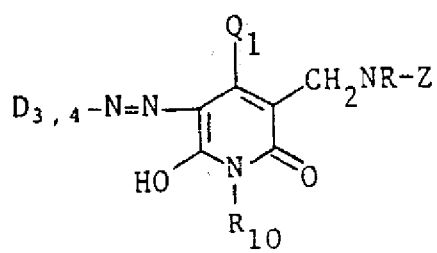
$D_{1,2}$ rappresenta $D_{1a}$ o $D_{2a}$, in modo speciale $D_{1b}$ o $D_{2b}$;

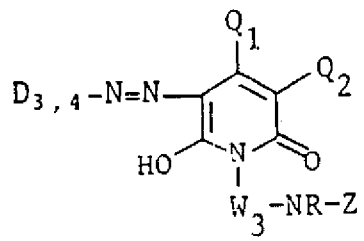
$D_{3,4}$ rappresenta $D_{3a}$ o $D_{4a}$, specialmente $D_{3b}$ o $D_{4b}$;

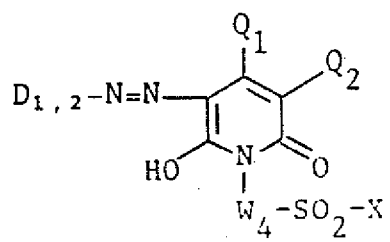
$R_5$ rappresenta $R_{5a}$, $R_6$ rappresenta $R_{6a}$, X rappresenta $X_b$, in modo speciale $X_c$, e

R rappresenta $R_b$, in cui ciascuno dei gruppi $R_{5a}$, $R_{6a}$, $X_b$, $X_c$ e $R_b$ sono indipendentemente come precedentemente definiti.

1c)



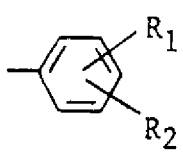
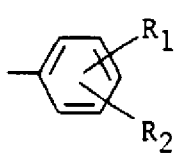
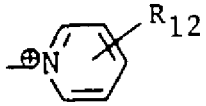



in cui:

$R_{10}$ rappresenta idrogeno oppure un alchile $C_1$-$C_4$,

ciascuno dei radicali $Q_1$ rappresenta indipendentemente idrogeno, alchile $C_1$-$C_4$, cicloalchile $C_5$-$C_6$, fenile o fenilalchile ($C_1$-$C_4$), in cui ciascun anello fenilico non è sostituito oppure presenta da 1 a 3 sostituenti scelti indipendentemente fra alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, alogeno, $-SO_3H$ e $-COOH$, $-COR_{11}$ oppure alchile $C_1$-$C_4$ sostituito una sola volta da $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oppure $-COR_{11}$, in cui $R_{11}$ rappresenta OH, $NH_2$ oppure un alcossile $C_1$-$C_4$,

ciascuno dei radicali $Q_2$ rappresenta indipendentemente idrogeno, CN, $-SO_3H$, $-COR_{11}$, alchile $C_1$-$C_4$, alchile $C_1$-$C_4$ sostituito una sola volta da OH, alogeno, CN, alcossile($C_1$-$C_4$)  , $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oppure $NH_2$,  oppure  $An^{\ominus}$,

in cui:

$R_1$, $R_2$ e $R_{11}$ sono come precedentemente definiti,

$R_{12}$ rappresenta idrogeno, alchile $C_1$-$C_4$ o

SANDOZ A. G.

idrossialchile $C_2$-$C_4$ e

$An^{\ominus}$ rappresenta un anione non cromoforo;

$W_3$ rappresenta alchilene $C_2$-$C_4$ oppure idrossialchilene $C_3$-$C_4$,

$W_4$ rappresenta alchilene $C_2$-$C_4$, alchilene($C_2$-$C_3$)-O-alchilene($C_2$-$C_3$)-, alchilene($C_2$-$C_3$)-NR-alchilene($C_2$-$C_3$)- oppure -*alchilene($C_2$-$C_4$)- 

in cui il legame marcato è attaccato all'atomo di idrogeno dell'anello del piridone,

e ciascuno dei radicali R, X e Z risponde alla precedente definizione.

Un qualsiasi anione non cromoforo $An^{\ominus}$ è preferibilmente uno ione di cloruro o di acetato. Di maggiore preferenza sono i composti 1c) in cui $D_{3,4}$ rappresenta $D_{3a}$ o $D_{4a}$, particolarmente $D_{3b}$ o $D_{4b}$;

$D_{1,2}$ rappresenta $D_{1a}$ o $D_{2a}$, particolarmente $D_{1b}$ o $D_{2b}$,

$Q_1$ rappresenta $Q_{1a}$, in cui $Q_{1a}$ rappresenta idrogeno, metile, etile, fenile, $-COR_{11}$, $-CH_2SO_3H$ oppure $-CH_2OSO_3H$; $Q_1$ è con maggiore preferenza $Q_{1b}$, in cui $Q_{1b}$ rappresenta un metile oppure $-CH_2SO_3H$;

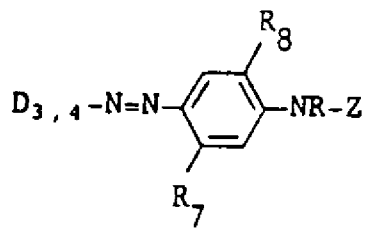
$Q_2$ rappresenta $Q_{2a}$, in cui $Q_{2a}$ è idrogeno, CN, $-SO_3H$, $-COR_{11}$, metile, etile oppure $-CH_2SO_3H$; $Q_2$ assume la massima preferenza $Q_{2b}$, nel caso in

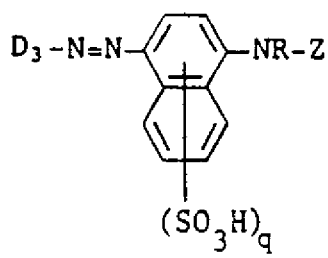
cui $Q_{2b}$ sia idrogeno, $-CONH_2$ o $-CH_2SO_3H$;

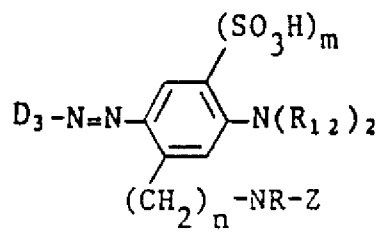
R rappresenta $R_b$ ed X assume il significato di $X_b$, particolarmente $X_c$,

in cui $R_b$, $X_b$ e $X_c$ sono come precedentemente definiti.

1d)




in cui:

$R_7$ rappresenta idrogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, -NHCO-alchile($C_1$-$C_4$) oppure $-NHCONH_2$,

$R_8$ rappresenta idrogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$ oppure $-SO_3H$,

m è 0 oppure 1,

n è 0 oppure 1,

q è 0, 1 o 2,

R, Z e ciascuno dei gruppi $R_{12}$ rappresentano

indipendentemente quanto precedentemente definito.

Con maggiore preferenza, si applicano i composti 1d) in cui:

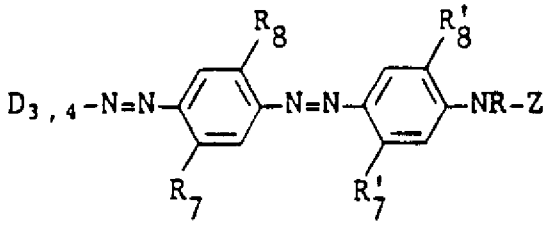
$D_{3,4}$ assume il significato di $D_{3a}$ oppure $D_{4a}$, con maggiore preferenza $D_{3b}$ o $D_{4b}$;

$D_3$ rappresenta $D_{3a}$, con maggiore preferenza $D_{3b}$; e

R rappresenta $R_b$ come precedentemente definito.

Tipo (2): composti disazo, privi di metalli:

2a)




in cui:

$R_7'$ presenta uno dei significati di $R_7$, e

$R_8'$ presenta uno dei significati di $R_8$, ma ambedue indipendentemente uno dall'altro,

e R, $R_7$, $R_8$ e Z sono come precedentemente definiti.

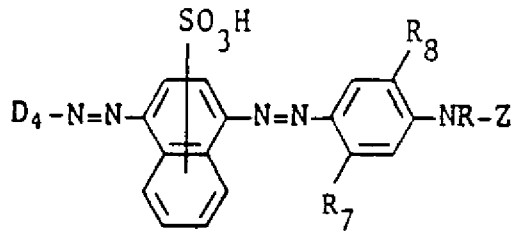
Di maggiore preferenza sono i composti 2a) in cui:

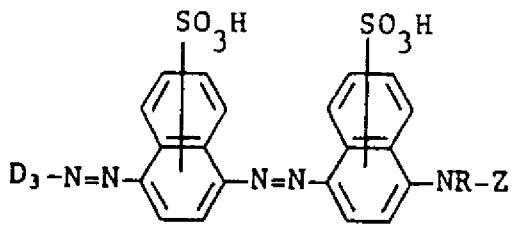
$D_{3,4}$ assume il significato di $D_{3a}$ o $D_{4a}$, in modo speciale $D_{3b}$ o $D_{4b}$,

ambedue i radicali $R_7'$ e $R_8'$ rappresentano idrogeno e

R assume il significato di $R_b$, come precedentemente definito.

2b)





in cui $R_7$, $R_8$, R e Z rispondono alla precedente definizione.

Di maggiore preferenza sono i composti 2b) in cui:

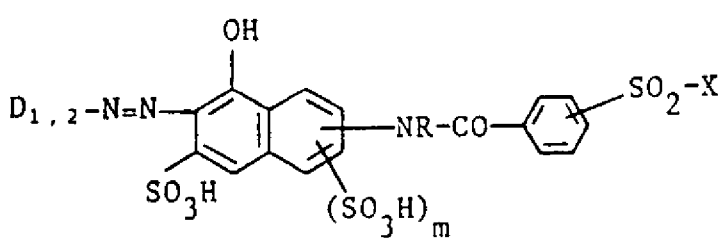
$D_4$ assume il significato di $D_{4a}$, particolarmente $D_{4b}$,

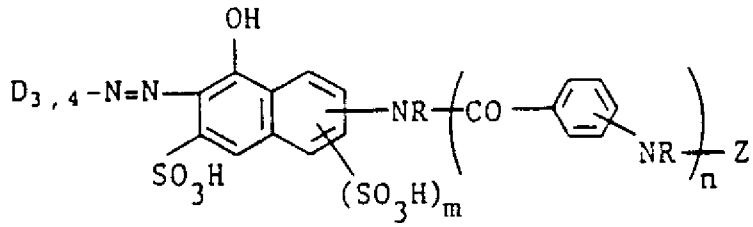
$D_3$ assume il significato di $D_{3a}$, particolarmente $D_{3b}$, e

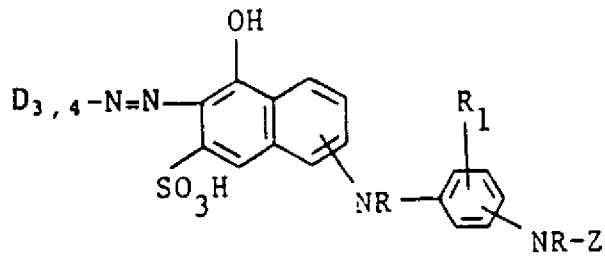
R rappresenta $R_b$, come precedentemente definito.

Tipo (3): monoazo composti.

3a) privi di metalli:







in cui:

m è 0 oppure 1,

n è 0 oppure 1, e

R, $R_1$, X e Z sono come precedentemente definiti.

Di maggiore preferenza sono i composti 3a), in cui:

$D_{1,2}$ assume il significato di $D_{1a}$ o $D_{2a}$, più preferibilmente $D_{1b}$ o $D_{2b}$;

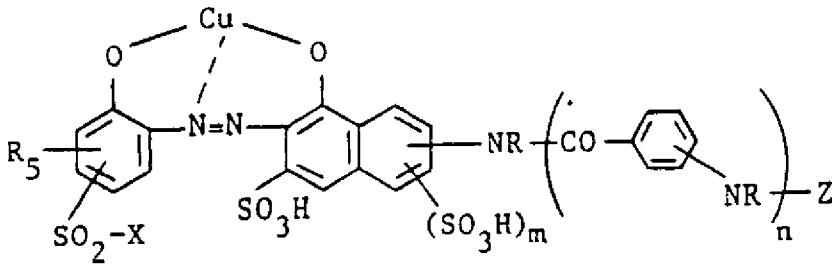
$D_{3,4}$ rappresenta $D_{3a}$ o $D_{4a}$, con maggiore preferenza $D_{3b}$ o $D_{4b}$;

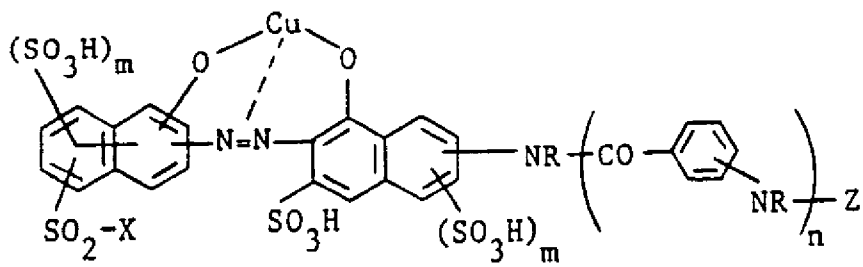
$R_1$ rappresenta il significato $R_{1a}$,

X assume il significato di $X_b$, con maggiore preferenza $X_c$, e

R assume il significato di $R_b$, in cui $R_{1a}$, $X_b$, $X_c$ e $R_b$ sono come precedentemente definiti;

3b) complessi di rame contenenti metallo 1:1 dei composti 3a)





nella quale ultima formula -O- e N=N- si trovano in posizione orto uno rispetto all'altro e si trovano nelle posizioni 1,2 oppure 2,1,

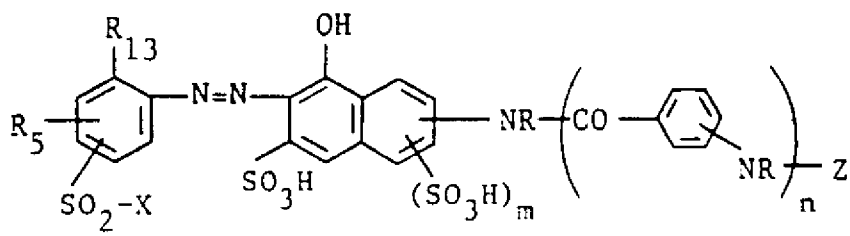
ciascun numero m è indipendentemente 0 oppure 1,

n è 0 oppure 1, e

R, $R_5$, X e Z sono come precedentemente definiti;

oppure complessi metallici 1:2, particolarmente complessi di cobalto o cromo 1:2, i quali consistono di:

l'uno o l'altro di due composti monoazoici rispondenti alla formula:



che possono essere identici o diversi,

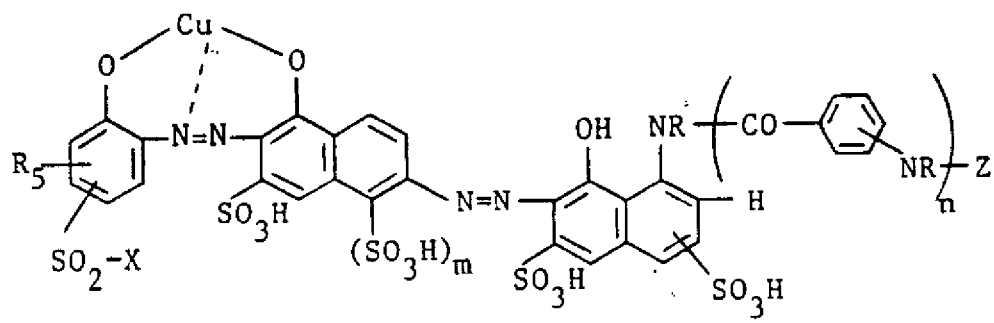
in cui:

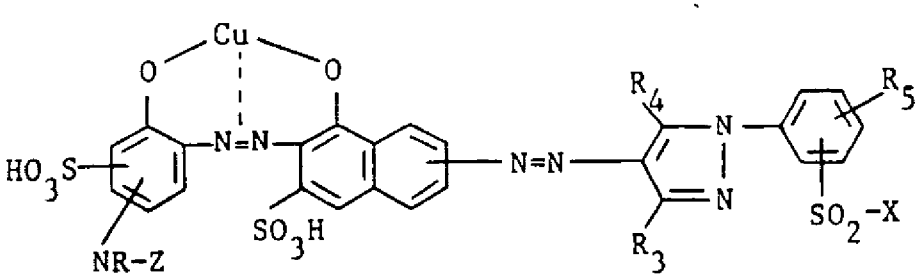
$R_{13}$ rappresenta OH, $NH_2$ oppure COOH, e

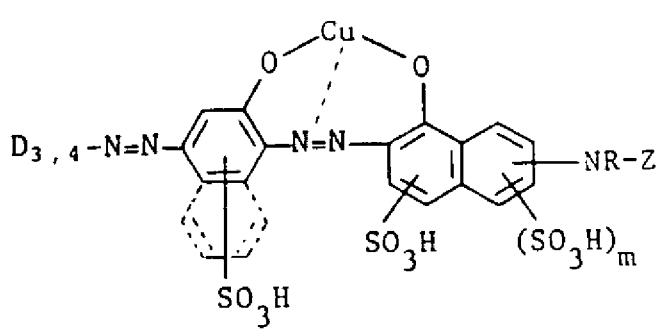
R, $R_5$, X, Z, m e n sono come precedentemente definiti,

oppure un composto monoazoico rispondente alla precedente formula ed un qualsiasi altro colorante capace di formare un complesso metallico, particolarmente un appropriato azo oppure azometin colorante.

Tipo 4): composti disazoici, contenenti metallo, particolarmente complessi di rame 1:1:





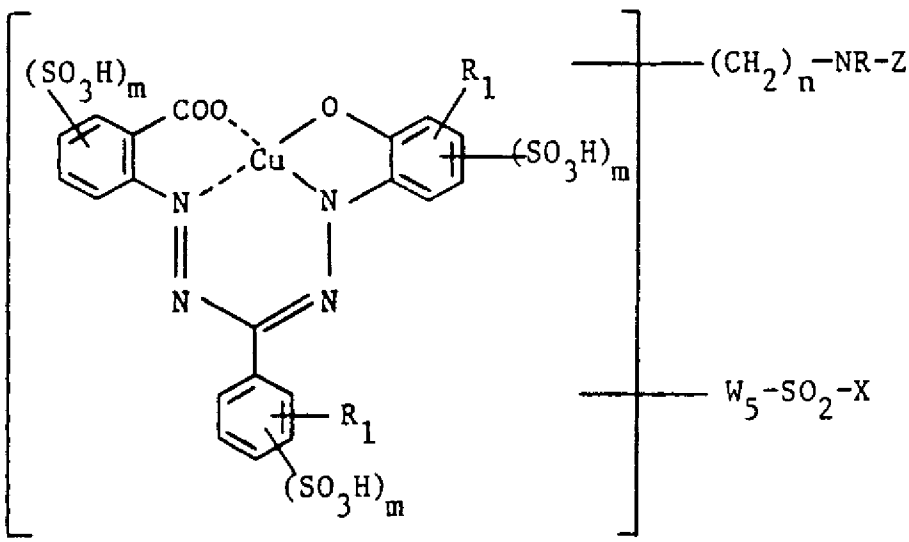


in cui m è 0 oppure 1,

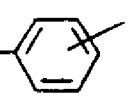
n è 0 oppure 1, e

R, $R_3$, $R_4$, $R_5$, X e Z sono come precedentemente definiti.

Tipo (5): composti formazan:




in cui i radicali $-(CH_2)_n-NR-Z$ e $-W_5-SO_2-X$ possono essere legati ad un atomo di carbonio di uno qualsiasi dei tre anelli fenilici, tuttavia essi sono ubicati su diversi anelli fenilici,

$W_5$ rappresenta -*NRCONR-alchilene($C_2$-$C_4$)- oppure -*NRCONR-  ,

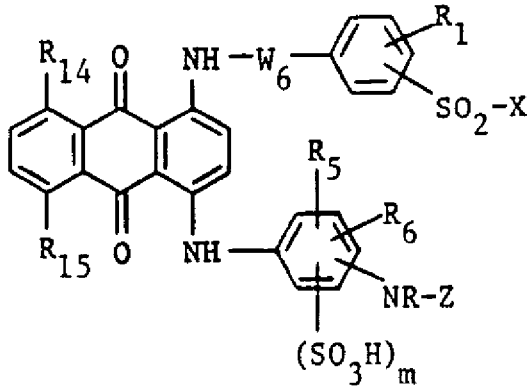
in cui l'atomo di N marcato è attaccato al sistema dell'anello,

ciascun m rappresenta indipendentemente 0 oppure 1,

n è 0 oppure 1, e

R, ciascun radicale $R_1$ indipendentemente, X e Z sono come precedentemente definiti.

Tipo (6): composti antrachinonici:



in cui:

ciascuno dei radicali $R_{14}$ e $R_{15}$ rappresenta indipendentemente idrogeno, alogeno oppure un ossidrile,

$W_6$ rappresenta un legame diretto oppure un alchilene $C_1$-$C_4$,

m è 0 oppure 1, e

R , $R_1$, $R_5$, $R_6$, X e Z sono come precedentemente definiti.

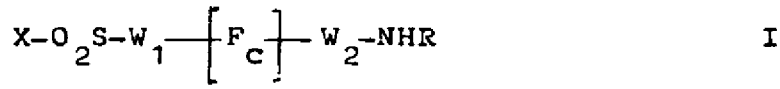
Quando un composto di formula I si presenta in forma di sale, il catione associato ai gruppi solfo e ad un qualsiasi gruppo carbossilico non è critico e può essere uno qualsiasi dei cationi non cromofori convenzionali nel campo dei coloranti dotati di reattività per le fibre, a condizione che i corrispondenti sali siano solubili in acqua. Esempi di tali

cationi sono i cationi con metalli alcalini ed i cationi di ammonio sostituiti e non sostituiti, per esempio litio, sodio, potassio, ammonio, monometilammonio, dimetilammonio, trimetilammonio e tetrametilammonio, trietilammonio e monoetanolammonio, dietanolammonio e trietanolammonio.

I preferiti cationi sono i cationi di metalli alcalini e di ammonio, il sodio essendo quello di massima preferenza.

In un composto di formula I, i cationi dei gruppi solfo e di eventuali gruppi carbossilici possono essere identici o diversi, per esempio essi possono anche essere un miscuglio dei summenzionati cationi, significando ciò che il composto di formula I può anche presentarsi in forma di sale misto.

L'invenzione inoltre fornisce un procedimento per la preparazione di composti di formula I o loro miscugli, consistente nel far reagire un composto di formula II:



II

in cui $F_c$, $W_1$, $W_2$, X e R sono come precedentemente definiti, oppure un miscuglio dei composti di formula II con 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina.

Una qualsiasi facoltativa metallizzazione può essere effettuata prima oppure dopo questa reazione

SANDOZ A. G.

di condensazione.

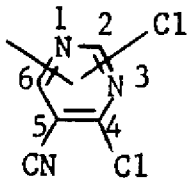
I composti monoazoici o disazoici contenenti metalli o privi di metalli dei precedenti tipi (3) e (4) possono essere preferibilmente preparati mediante la reazione di un appropriato diazo componente con un appropriato componente copulante, dei quali il primo oppure il secondo componente sia già stato condensato con 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina e facoltativamente dopo copulazione mediante trattamento con un composto donatore di metalli per ottenere il corrispondente complesso metallico.

I composti di formula I possono essere isolati in conformità con noti procedimenti, per esempio mediante convenzionale riduzione con sale di metallo alcalino, filtrazione ed essiccamento facoltativamente sotto vuoto ed a temperature leggermente elevate.

In dipendenza dalle condizioni di reazione e di isolamento, un composto di formula I è ottenuto in forma di acido libero o preferibilmente in forma di sale oppure anche in forma di sale misto contenente per esempio uno o più dei summenzionati cationi. Esso può essere convertito dalla forma di acido libero alla forma di sale oppure alla forma di miscuglio di sali o viceversa oppure da una forma di sa-

le ad un'altra forma di sale, con mezzi convenzionali.

Si dovrebbe notare che il gruppo Z:




che è legato al cromoforo $F_c$ attraverso il gruppo ponte o di concatenamento $-W_2-NR-$, può presentarsi in due forme isomere, con cloro fluttuante sostituente nella posizione 2 o nella posizione 6, per effetto della non-selettività della reazione di condensazione con 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina. Il rapporto che si trova normalmente fra la posizione 2 e la posizione 6 è circa 2:1. In generale, si preferisce usare questo miscuglio così come è senza ricorrere all'isolamento di un singolo isomero per lo uso, ma, qualora ciò dovesse essere desiderato, esso può essere facilmente realizzato con procedimenti convenzionali.

I composti di partenza di formula II ed anche i componenti diazoici e copulanti usati in conformità con la variante del procedimento sono composti noti oppure possono essere facilmente prodotti partendo da materiali noti e con la applicazione di procedimenti noti.

I composti di formula I ed i loro miscugli sono utili come coloranti dotati di reattività nei confronti delle fibre per tingere o stampare substrati organici contenenti gruppi ossidrilici o contenenti azoto. I substrati preferiti sono il cuoio ed il materiale in fibre comprendente poliammidi naturali o sintetiche e particolarmente cellulosa naturale o rigenenrata, come cotone, viscosa e rayon di filatura. Il substrato di massima preferenza è un materiale tessile comprendente cotone.

La tintura o la stampa possono essere effettuate in conformità con procedimenti noti convenzionali nel campo dei coloranti reattivi nei confronti delle fibre. Preferibilmente, per i composti di formula I, il procedimento di tintura ad esaurimento viene usato a temperature nell'intervallo fra 30° e 60°C.

I composti della presente invenzione possono avere buona compatibilità con noti coloranti reattivi nei confronti delle fibre; essi possono essere applicati da soli oppure in combinazione con appropriati coloranti reattivi per le fibre della stessa classe aventi proprietà analoghe sotto l'aspetto della tintura, per esempio le comuni proprietà di solidità e la entità della capacità di esaurirsi dal ba

SANDOZ A. G.

gno del colorante per passare alle fibre. Le tinture ottenute con tali miscugli di combinazione presentano buone proprietà di solidità e possono essere paragonate a quelle ottenute con un singolo colorante.

I composti di formula I forniscono buoni campi di esaurimento e di fissazione. Inoltre, un qualsiasi composto non fissato può essere facilmente allontanato dal substrato mediante lavaggio. I prodotti tinti e le stampe ottenute presentano buona solidità a secco e ad umido nei confronti della luce ed anche buona solidità all'umidità, per esempio solidità al lavaggio, all'acqua, all'acqua marina ed all'umidità. Essi presentano anche buona resistenza agli agenti ossidanti, per esempio l'acqua clorurata, i prodotti di candeggio a base di ipoclorito, i prodotti di candeggio a base di perossidi ed i detersivi da lavaggio contenenti perborato.

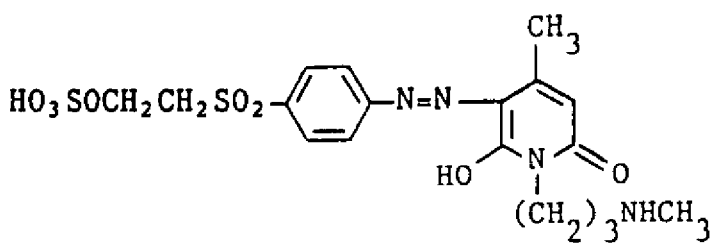
L'invenzione è ulteriormente illustrata con riferimento ai seguenti esempi non limitativi, in cui tutte le parti sono espresse in peso, a meno che non sia altrimenti specificato, e tutte le temperature sono espresse in gradi Centigradi.

Esempio 1

Si impastano 14 parti di 4-amminofenil-(2'-

SANDOZ A. G.

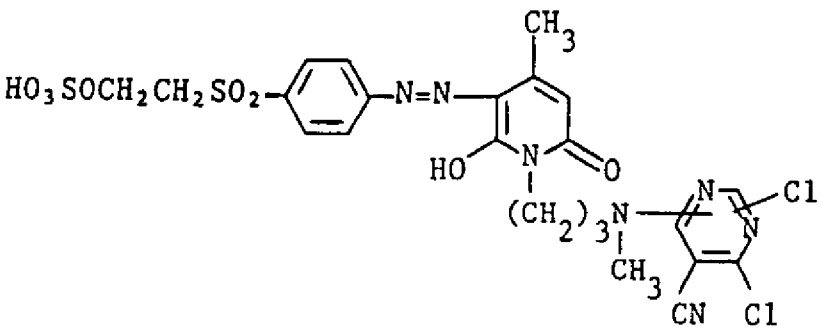
solfatoetil)solfone con 50 parti di acqua. A questo miscuglio si aggiungono 7 parti di acido cloridrico al 30% ed il miscuglio risultante viene raffreddato a 0° con 50 parti di ghiaccio. La diazotizzazione viene effettuata in queste condizioni aggiungendo 12,6 parti di una soluzione di nitrito di sodio 4N. Dopo il completamento della diazotizzazione, si aggiungono 9,8 parti di 1-N-metil-amminopropil-4-metil-6-idrossipiridone-2 solido. La reazione di copulazione viene eseguita a pH 7 (regolato con 8 parti di una soluzione al 20% in peso di carbonato di sodio). Il composto così formato rispondente alla formula:



precipita e viene separato per filtrazione.

Si agitano 33,4 parti di questo composto umido in 1.000 parti di acqua e ad esso si aggiungono 8 parti di 5-ciano-2,4,6-tricloropiridina che sono state agitate per 10 minuti in 100 parti di un miscuglio di acqua e ghiaccio. Il pH della miscela di reazione viene regolato a 6,0 mediante aggiunta di 20 parti di una soluzione al 10% in peso di idrossido di sodio, simultaneamente la temperatura viene

elevata a 40°C. Dopo tre ore, la condensazione è completa. Il miscuglio di reazione viene diluito con 200 parti di acqua e viene filtrato a limpidezza a 50° e quindi salato con cloruro di sodio. Il colorante così ottenuto viene filtrato ed essiccato; esso risponde alla formula:

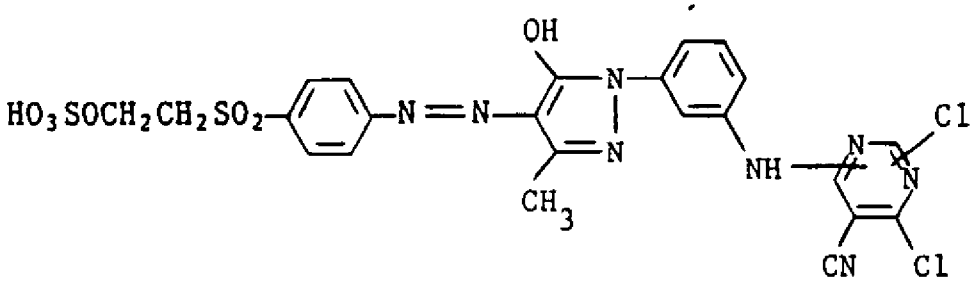


e tinge il cotone di una tonalità giallo verdastra. Questi prodotti tinti presentano buone proprietà di solidità.

Esempio 2

Vengono diazotizzate 14 parti di 4-amminofenil-(2'-solfatoetil)solfone nel modo descritto nell'Esempio 1. Al risultante miscuglio si aggiungono 8,5 parti di 1-(3'-amminofenil)-3-metilpirazolone-5 in forma solida. La copulazione viene effettuata ad un pH di 7,0, il quale è stato regolato mediante la aggiunta di 33 parti di una soluzione al 10% in peso di idrossido di sodio. Dopo un tempo di reazione di 60 minuti, il miscuglio viene salato con cloruro di sodio. Il residuo resinoso viene separato e disciolto in 300 parti ancora di acqua. A questa

soluzione si aggiungono 16 parti di 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina (che è stata trattata nella stessa maniera descritta nell'Esempio 1). Nel corso di un'ora, il pH viene mantenuto a 7,0 con l'aggiunta di 15 parti di una soluzione al 10% in peso di idrossido di sodio. Successivamente, il miscuglio viene riscaldato a 50° e filtrato a limpidezza. Il colorante ottenuto viene salato mediante l'aggiunta di idrossido di sodio, filtrato ed essiccato. Esso corrisponde alla formula:



e tinge il cotone con tonalità gialle. Questi prodotti tinti presentano buone proprietà di solidità.

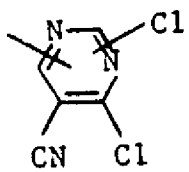
Esempi da 3 a 97

Per analogia con il procedimento descritto nell'Esempio 1 o nell'Esempio 2, usando appropriati composti di partenza per formare la desiderata parte cromofora $F_C$, possono essere preparati ulteriori composti privi di metalli rispondenti alla formula I che sono riportati nelle seguenti tabelle da 1 a 9. Alla sommità di ciascuna di queste tabelle viene riportata la formula corrispondente in cui i simbo-

li rispondono alla definizione esposta nella tabella.

I composti degli Esempi da 3 a 97 possono essere applicati a substrati comprendenti fibre di cellulosa e particolarmente a materiali tessili comprendenti il cotone, in conformità con i convenzionali procedimenti di tintura ad esaurimento o stampa, in cui si ottengono prodotti tinti e stampe della tonalità indicata. Questi prodotti tinti e stampe sul cotone presentano buone proprietà di solidità alla luce ed all'umidità e sono stabili in presenza di agenti ossidanti.

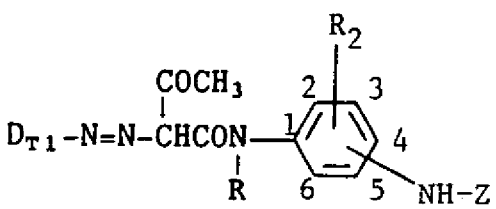
I tutte le seguenti formule e nelle tabelle, l'entità Z è:



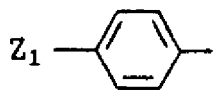
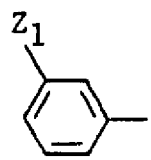
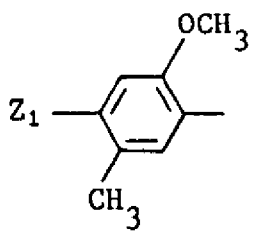
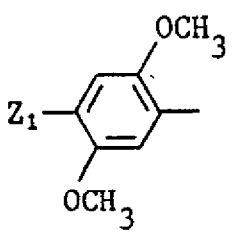
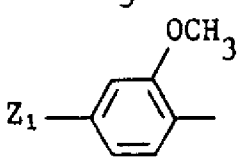
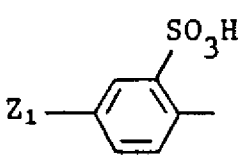
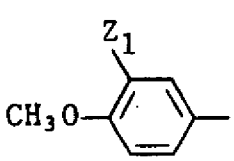
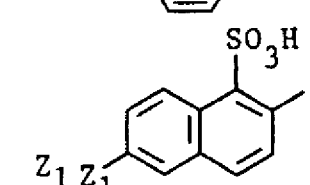
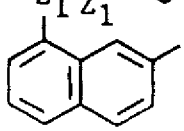
e

l'entità $Z_1$ è $-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$.

TABELLA 1 / composti di formula (T1)

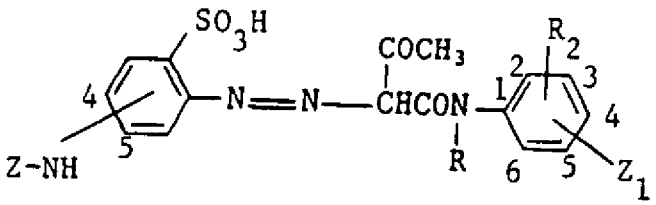


(T1)

| Esempio No. | $D_{T1}$ | R | $R_2$ (posizione) | Posizione di -NH-Z |
|---|---|---|---|---|
| 3 |  | H | $SO_3H$(2) | 5 |
| 4 | do. | H | do. | 4 |
| 5 |  | H | do. | 5 |
| 6 |  | H | do. | 4 |
| 7 | do. | $CH_3$ | do. | 5 |
| 8 |  | H | do. | 5 |
| 9 |  | $CH_3$ | do. | 4 |
| 10 |  | H | H | 3 |
| 11 | do. | H | H | 4 |
| 12 |  | H | $SO_3H$(2) | 5 |
| 13 |  | H | H | 3 |
| 14 |  | H | $SO_3H$(2) | 5 |

I prodotti tinti e le stampe sul cotone ottenuti con i coloranti degli Esempi da 3 a 14 presentano una tonalità gialla verdastra.

TABELLA 2 / composti di formula (T2)

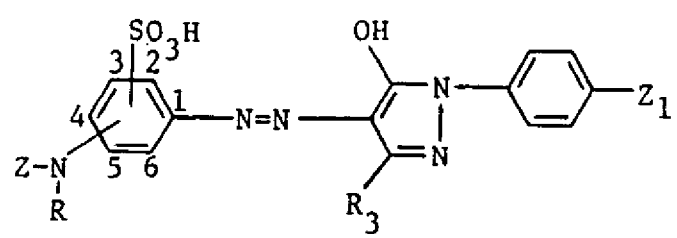


(T2)

| Esempio No. | Posizione di -NH-Z | R | $R_2$ (posizione) | Posizione di $-Z_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 15 | 4 | H | H | 3 |
| 16 | 5 | H | H | 4 |
| 17 | 5 | $CH_3$ | H | 3 |
| 18 | 5 | H | $CH_3$(2) | 4 |
| 19 | 4 | H | $OCH_3$(2) | 5 |
| 20 | 4 | $CH_3$ | H | 4 |

I composti degli Esempi da 15 a 20 colorano il cotone di una tonalità giallo verdastra.

TABELLA 3 / composti di formula (T3)

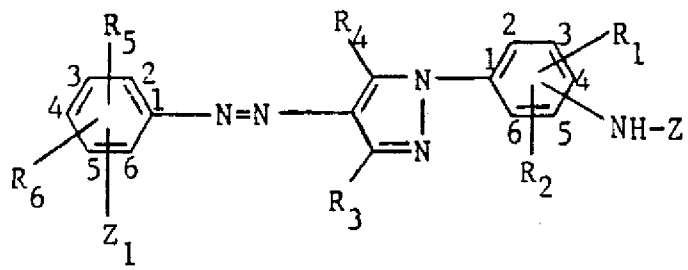


(T3)

| Esempio No. | Posizione di $-SO_3H$ | R | Posizione di -NR-Z | $R_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 21 | 4 | H | 3 | $CH_3$ |
| 22 | 2 | H | 4 | COOH |
| 23 | 2 | $CH_3$ | 4 | $CH_3$ |
| 24 | 2 | H | 4 | do. |
| 25 | 4 | H | 3 | COOH |
| 26 | 4 | $CH_3$ | 3 | do. |
| 27 | 2 | H | 5 | $CH_3$ |

I composti degli Esempi da 21 a 27 colorano il cotone di una tonalità giallo verdastra.

TABELLA 4 / composti di formula (74)

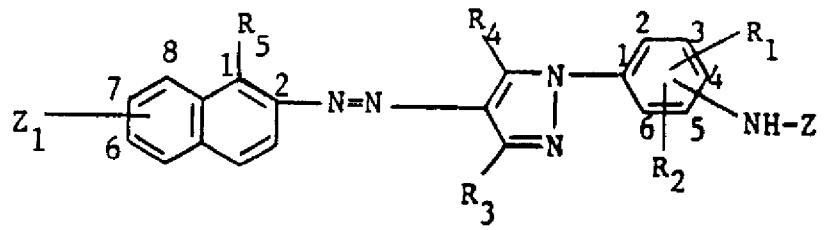


(T4)

| Esempio No. | Posizione di $-Z_1$ | $R_5$ | $R_6$ | $R_3$ | $R_4$ | $R_1$ | $R_2$ | Posizione di -NH-Z |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 28 | 3 | H | H | $CH_3$ | OH | H | H | 3 |
| 29 | 4 | $OCH_3$(2) | H | COOH | OH | H | H | 4 |
| 30 | 4 | $SO_3H$(2) | H | $CH_3$ | OH | H | H | 4 |
| 31 | 3 | H | H | COOH | OH | H | H | 4 |
| 32 | 3 | $OCH_3$(4) | H | $CH_3$ | $NH_2$ | H | H | 3 |
| 33 | 3 | H | H | do. | do. | H | H | 3 |
| 34 | 4 | $OCH_3$(2) | $CH_3$(5) | do. | OH | H | H | 4 |
| 35 | 4 | do. | H | do. | OH | H | H | 3 |
| 36 | 4 | do. | $OCH_3$(5) | COOH | OH | $SO_3H$(2) | H | 3 |
| 37 | 4 | H | H | do. | OH | do. | H | 4 |
| 38 | 4 | $SO_3H$(2) | H | $CH_3$ | OH | $SO_3H$(3) | $CH_3$(6) | 5 |
| 39 | 4 | do. | H | COOH | OH | $SO_3H$(2) | H | 4 |

I coloranti degli Esempi da 28 a 39 forniscono sul cotone delle colorazioni giallo verdastre.

TABELLA 5 / composti di formula (T5)

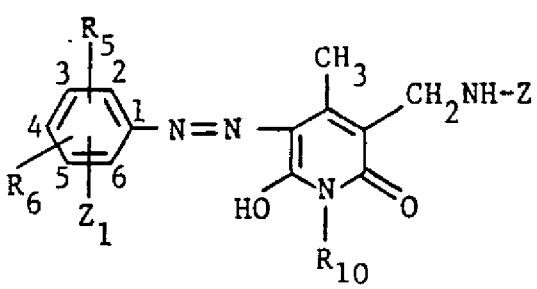


(T5)

| Esempio No. | Posizione di $-Z_1$ | $R_5$ | $R_3$ | $R_4$ | $R_1$ | $R_2$ | Posizione di -NH-Z |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 6 | $SO_3H$ | $CH_3$ | OH | H | H | 3 |
| 41 | 6 | do. | do. | $NH_2$ | $SO_3H(2)$ | H | 3 |
| 42 | 8 | H | COOH | OH | $SO_3H(3)$ | $CH_3(6)$ | 5 |
| 43 | 8 | H | $CH_3$ | $NH_2$ | H | H | 3 |
| 44 | 6 | $SO_3H$ | do. | OH | H | H | 4 |
| 45 | 6 | do. | COOH | OH | $SO_3H(2)$ | H | 4 |
| 46 | 8 | H | $CH_3$ | OH | $SO_3H(3)$ | $CH_3(6)$ | 5 |
| 47 | 8 | H | COOH | OH | H | H | 4 |
| 48 | 6 | $SO_3H$ | $CH_3$ | OH | $SO_3H(2)$ | H | 4 |

I composti degli Esempi da 40 a 48 colorano il cotone di una tonalità giallo verdastra.

TABELLA 6 / composti di formula (T6)

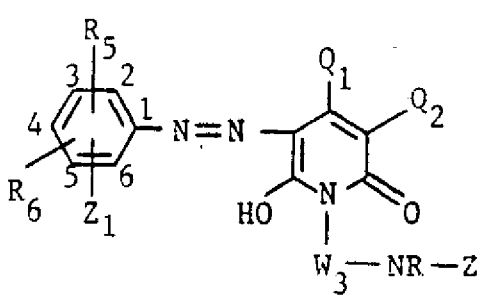


(T6)

| Esempio No. | Posizione di $-Z_1$ | $R_5$ | $R_6$ | $R_{10}$ |
|---|---|---|---|---|
| 49 | 4 | H | H | H |
| 50 | 4 | $OCH_3$(2) | H | H |
| 51 | 4 | $SO_3H$(2) | H | $C_2H_5$ |
| 52 | 3 | H | H | H |
| 53 | 3 | $OCH_3$(4) | H | $CH_3$ |
| 54 | 3 | H | H | $C_2H_5$ |
| 55 | 4 | $OCH_3$(2) | $CH_3$(5) | $CH_3$ |
| 56 | 4 | do. | $OCH_3$(5) | $C_2H_5$ |
| 57 | 4 | H | H | do. |
| 58 | 4 | $SO_3H$(2) | H | H |

Le colorazioni sul cotone ottenute con i composti degli Esempi da 49 a 58 presentano una tonalità gialla.

TABELLA 7 / composti di formula (T7)



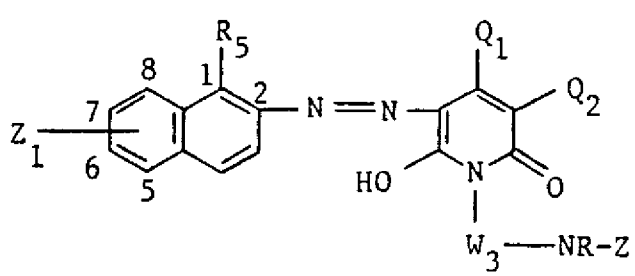
(T7)

In $W_3$, l'atomo di carbonio marcato è legato all'atomo di azoto dell'anello piridonico.

| Esempio No. | Posizione di $-Z_1$ | $R_5$ | $R_6$ | $Q_1$ | $Q_2$ | $W_3$ | R |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 59 | 4 | H | H | $CH_3$ | H | $-CH_2CH_2-$ | H |
| 60 | 4 | $SO_3H(2)$ | H | do. | $-CONH_2$ | $-^*CH_2CH(CH_3)-$ | H |
| 61 | 4 | H | H | do. | do. | $-CH_2CH_2-$ | H |
| 62 | 3 | H | H | do. | H | $-CH_2CH_2CH_2-$ | H |
| 63 | 4 | $OCH_3(2)$ | H | do. | H | do. | $CH_3$ |
| 64 | 3 | H | H | do. | H | do. | do. |
| 65 | 4 | $OCH_3(2)$ | H | do. | $-CH_2SO_3H$ | do. | do. |
| 66 | 4 | H | H | $-CH_2SO_3H$ | H | $-CH_2CH_2-$ | H |
| 67 | 4 | $OCH_3(2)$ | $CH_3(5)$ | $CH_3$ | $-CONH_2$ | $-^*CH_2CH(CH_3)-$ | H |
| 68 | 3 | do. | H | do. | do. | $-CH_2CH_2-$ | H |
| 69 | 3 | do. | $OCH_3(5)$ | do. | H | $-CH_2CH_2CH_2-$ | $CH_3$ |
| 70 | 3 | H | H | do. | $-CONH_2$ | do. | do. |
| 71 | 3 | $SO_3H(2)$ | H | $-CH_2SO_3H$ | do. | $-CH_2CH_2-$ | H |
| 72 | 3 | do. | H | $CH_3$ | H | $-^*CH_2CH(CH_3)-$ | H |
| 73 | 3 | do. | H | do. | $-CH_2SO_3H$ | $-CH_2CH_2CH_2-$ | $CH_3$ |

I composti degli Esempi da 59 a 73 colorano il cotone in tonalità gialle.

TABELLA 8 / composti di formula (T8)



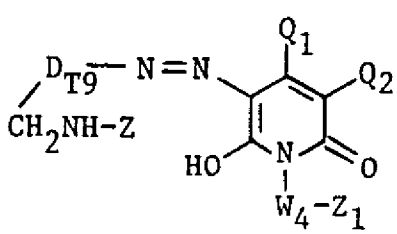

(T8)

In $W_3$, l'atomo di carbonio marcato è legato all'atomo di azoto dell'anello piridonico.

| Esempio No. | Posizione di $-Z_1$ | $R_5$ | $Q_1$ | $Q_2$ | $W_3$ | R |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 74 | 6 | H | $CH_3$ | H | $-CH_2CH_2-$ | H |
| 75 | 6 | H | $-CH_2SO_3H$ | H | $-{}^*CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | H |
| 76 | 6 | H | $CH_3$ | $-CONH_2$ | $-CH_2CH_2CH_2-$ | $CH_3$ |
| 77 | 6 | H | do. | $-CH_2SO_3H$ | $-CH_2CH_2-$ | H |
| 78 | 8 | $SO_3H$ | do. | H | $-CH_2CH_2CH_2-$ | $CH_3$ |
| 79 | 6 | H | do. | H | do. | do. |
| 80 | 8 | $SO_3H$ | $-CH_2SO_3H$ | $-CONH_2$ | do. | do. |
| 81 | 6 | do. | $CH_3$ | H | do. | H |
| 82 | 7 | do. | do. | H | $-CH_2CH_2-$ | H |
| 83 | 7 | H | do. | $-CH_2SO_3H$ | $-{}^*CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-$ | H |
| 84 | 8 | H | do. | do. | do. | H |

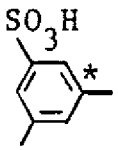
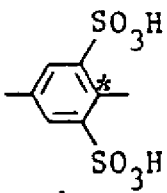
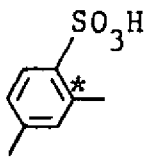
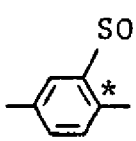
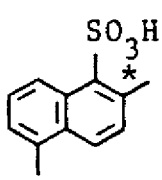
Ciascun composto degli Esempi da 74 a 84 colora il cotone di una tonalità gialla.

TABELLA 9 / composti di formula (T9)




(T9)

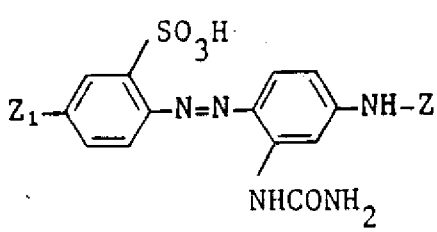
In $W_4$, l'atomo di carbonio marcato è legato all'atomo di azoto dell'anello piridonico; in $D_{T9}$, il legame libero marcato è attaccato al gruppo azo.

| Esempio No. | $D_{T9}$ | $Q_1$ | $Q_2$ | $W_4$ |
|---|---|---|---|---|
| 85 |  | $CH_3$ | $-CH_2SO_3H$ | $-^*CH_2CH_2-C_6H_4-$ |
| 86 |  | $-CH_2SO_3H$ | CN | do. |
| 87 | do. | $CH_3$ | H | do. |
| 88 |  | do. | H | $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ |
| 89 | do. | do. | $-CH_2SO_3H$ | do. |
| 90 | do. | do. | $-CONH_2$ | $-^*CH_2CH_2-C_6H_4-$ |
| 91 |  | do. | H | do. |
| 92 | do. | do. | $-CONH_2$ | $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ |
| 93 |  | $-CH_2SO_3H$ | H | do. |
| 94 | do. | $CH_3$ | H | $-^*CH_2CH_2-C_6H_4-$ |
| 95 | do. | do. | $-CONH_2$ | do. |
| 96 | do. | do. | $-CH_2SO_3H$ | do. |
| 97 | do. | do. | H | $-^*CH_2CH_2-C_6H_4-$ |

I composti degli Esempi da 85 a 97 colorano il cotone di una tonalità gialla.

Esempio 98

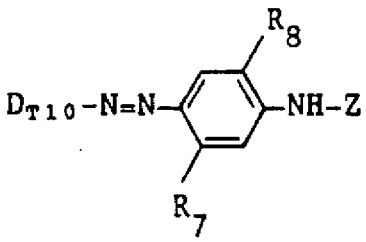
Si agitano 36,1 parti di 4-ammino-3-solfofenil-(2'-solfatoetil)solfone in 200 parti di acqua. Il risultante pH è inferiore a 1. A temperatura fra 0° e 5° si effettua la diazotizzazione in conformità con il procedimento convenzionale, impiegando 25 parti di una soluzione di nitrito di sodio 4N. Il composto del sale di diazonio ottenuto viene fatto reagire, ad una temperatura di 0° e con pH 4,5, con 15,1 parti di 3-amminofenil urea. Dopo aver completato la copulazione, la sospensione viene filtrata ed il residuo viene quindi agitato in 200 parti di acqua. A questo miscuglio si aggiungono 22,9 parti di 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina e la reazione viene eseguita a pH 7,0. Dopo tre ore a 35°, la reazione è completa. Il colorante così formato viene salato con cloruro di sodio e quindi viene filtrato ed essiccato. Esso corrisponde alla formula:




e tinge il cotone di una tonalità gialla. Queste colorazioni presentano buone proprietà di solidità.

Esempi da 99 a 112

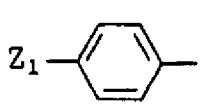
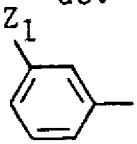
Per analogia con il procedimento descritto nell'Esempio 98, impiegando appropriati composti di partenza, si possono preparare ulteriori composti monoazoici privi di metalli. Essi corrispondono alla formula (T10):

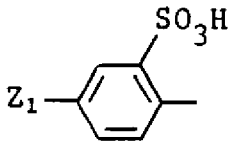
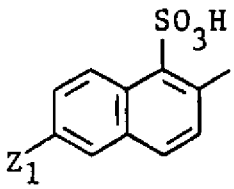
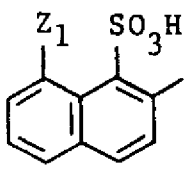
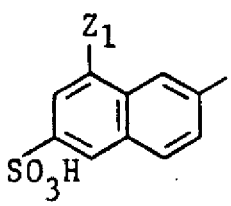
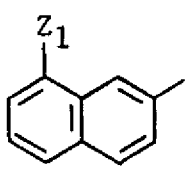


(T10)

in cui i simboli sono come definiti nella Tabella 10. I composti degli Esempi da 99 a 112 tingono il cotone di una tonalità gialla. Queste colorazioni presentano buone proprietà di solidità alla luce ed alla umidità e sono stabili in presenza di agenti ossidanti.

TABELLA 10 / composti di formula (T10)

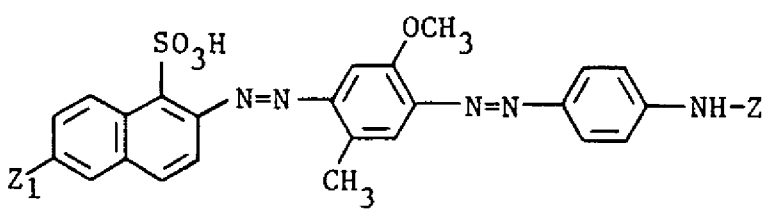
| Esempio No. | $D_{T10}$ | $R_7$ | $R_8$ |
|---|---|---|---|
| 99 |  | $-NHCONH_2$ | H |
| 100 | do. | $-NHCOCH_3$ | H |
| 101 | do. | H | $OCH_3$ |
| 102 |  | $-NHCONH_2$ | H |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 103 | do | $CH_3$ | $CH_3$ |
| 104 | do. | $OCH_3$ | $OCH_3$ |
| 105 |  | $-NHCOCH_3$ | H |
| 106 | do. | $CH_3$ | H |
| 107 | do. | do. | $OCH_3$ |
| 108 |  | $-NHCONH_2$ | H |
| 109 |  | do. | H |
| 110 |  | $CH_3$ | $OCH_3$ |
| 111 |  | do. | do. |
| 112 | do. | $-NHCOCH_3$ | H |

Esempio 113

Si aggiungono con agitazione 41,1 parti di 2-ammino-1-solfonaftil-6-(2'-solfatoetil)solfone in 250 parti di acqua, per cui si ottiene un pH inferiore ad 1. La diazotizzazione viene eseguita aggiungendo 25 parti di una soluzione di nitrito di sodio 4N a temperatura di 0°-5°. Il composto del sale di

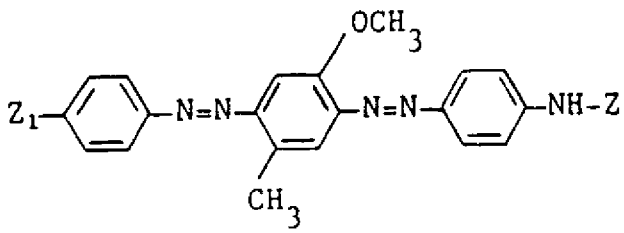
diazonio viene fatto reagire con 13,7 parti di 1-amino-2-metossi-5-metilbenzene ad una temperatura non superiore a 5° e con pH 5. Il risultante prodotto viene ulteriormente diazotizzato con 25 parti di una soluzione di nitrito di sodio 4N in presenza di 50 parti di una soluzione al 30% in peso di acido cloridrico, operazione seguita da una reazione di copulazione in presenza di 20,5 parti di acido anilina-omega-metansolfonico. La copulazione viene effettuata ad una temperatura non superiore a 10° e con pH di 4,5. Dopo aver completato la reazione, il pH viene regolato a circa 13 con l'aggiunta di una soluzione di idrossido di sodio. Quindi, ad una temperatura non superiore a 30°, la saponificazione viene effettuata aggiungendo lentamente 17 parti di perossido di idrogeno al 40% in peso, goccia a goccia. La reazione del risultante gruppo amminico libero con 22,9 parti di 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina viene effettuata alla temperatura di 35° e con pH di 7,0. Dopo convenzionale isolamento, si ottiene il colorante di formula:



sotto forma di una polvere marrone giallastra. Questo composto fornisce sul cotone delle colorazioni arancione che presentano buone proprietà di solidità.

Esempio 114

Se, invece di 41,1 parti di 2-ammino-1-solfonaftil-6-(2'-solfatoetil)solfone usato nell'Esempio 113 si usano 28,1 parti di 4-ammino-fenil-(2'-solfatoetil)solfone che sono aggiunte con agitazione a 200 parti di acqua, ed altrimenti il procedimento di preparazione descritto nell'Esempio 113 viene applicato conformemente, si ottiene il colorante rispondente alla formula:



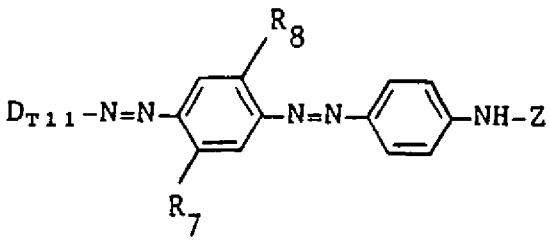

il quale tinge o colora il cotone di una tonalità arancione. Queste colorazioni presentano buone proprietà di solidità alla luce ed all'umidità e sono resistenti alle influenze della ossidazione.

Esempi da 115 a 125

Per analogia con il procedimento descritto nell'Esempio 113 o 114, con l'uso di appropriati composti di partenza, si possono preparare ulteriori

SANDOZ A. G.

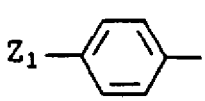
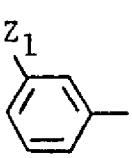
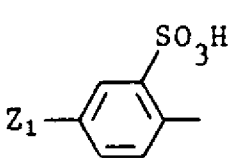
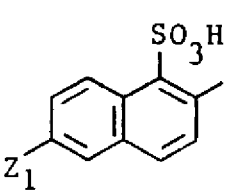
disazo composti che sono privi di metalli. Essi corrispondono alla formula (T11):

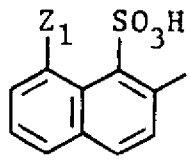
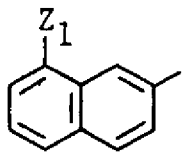


(T11)

in cui i simboli rispondono alla definizione esposta nella Tabella 11. I composti degli Esempi da 115 a 125 colorano il cotone con tonalità arancione. Queste colorazioni presentano buone proprietà di solidità.

TABELLA 11 / composti di formula (T11)

| Esempio No. | $D_{T11}$ | $R_7$ | $R_8$ |
|---|---|---|---|
| 115 |  | H | $OCH_3$ |
| 116 | do. | $-NHCOCH_3$ | H |
| 117 | do. | $-NHCONH_2$ | H |
| 118 |  | $CH_3$ | H |
| 119 | do. | $OCH_3$ | $OCH_3$ |
| 120 |  | $CH_3$ | H |
| 121 |  | do. | $OCH_3$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 122 | do. | $-NHCOCH_3$ | H |
| 123 |  | $CH_3$ | H |
| 124 |  | do. | H |
| 125 | do. | $-NHCOCH_3$ | H |

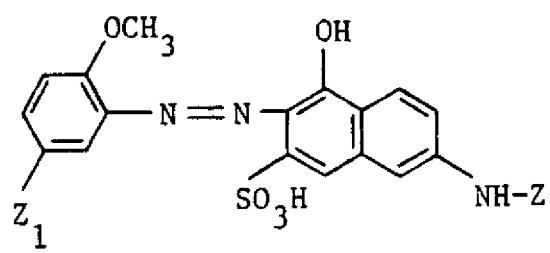
Esempio 126

Si aggiungono con agitazione 23,9 parti di acido 2-ammino-5-idrossinaftalin-7-solfonico in 300 parti di acqua a 25° e si sciolgono mediante aggiunta di 13 parti di una soluzione al 30% in peso di idrossido di sodio.

Quindi, si sciolgono 22,9 parti di 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina in 120 parti di acetone e si aggiungono quindi con agitazione ad un miscuglio di 120 parti di ghiaccio e 60 parti di acqua. A questo miscuglio si aggiunge goccia a goccia, nel giro di 30 minuti ed a temperatura fra 0° e 5° la soluzione di acido 2-ammino-5-idrossinaftalin-7-solfonico descritta nel paragrafo precedente. Nello stesso tempo, un pH fra 2,4 e 2,7 viene mantenuto mediante aggiunta di una soluzione diluita di carbonato di sodio. L'agitazione viene effettuata fino a che non ri

sulta più rivelabile alcun gruppo amminico libero.

La risultante sospensione viene aggiunta al composto del sale di diazonio di 31,1 parti di 2-amino-1-metossi-4-(2'-solfatoetil)solfonilbenzene che è stato preparato in conformità con procedure convenzionali. A temperatura fra 0° e 5°, il pH del miscuglio di copulazione viene regolato a 7,1 mediante aggiunta di una soluzione diluita di carbonato di sodio. L'agitazione viene effettuata allo stesso pH fino al completamento della copulazione. Il colorante così formato viene salato ed isolato. Dopo l'essiccamento, il colorante di formula:

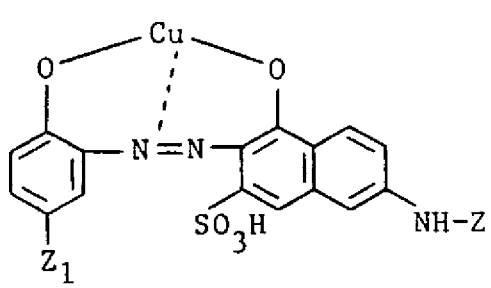



è ottenuto sotto forma di una polvere rosso scuro che si scioglie in acqua con un color rosso e tinge il cotone in tonalità scarlatte. Queste colorazioni presentano buone proprietà di solidità alla luce ed all'umidità e sono resistenti nei confronti delle influenze ossidative.

Esempio 127

Ad una sospensione consistente di 23,9 parti di acido 2-ammino-5-idrossinaftalin-7-solfonico e

22,9 parti di 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina, che è stata preparata in conformità con il procedimento descritto nell'Esempio 126, si aggiunge la soluzione del sale di diazonio consistente di 29,7 parti di 2-ammino-1-idrossi-4(2'-solfatoetil)solfonilbenzene preparato in maniera convenzionale, a temperatura fra 5° e 8°, nel corso di un periodo di 30 minuti. Il pH viene mantenuto a 8-9 mediante aggiunta simultanea di una soluzione diluita di carbonato di sodio. Dopo il completamento della reazione di copulazione, il pH del risultante miscuglio viene regolato a 5,5 mediante aggiunta di acido cloridrico. Quindi, una soluzione acquosa di 23,7 parti di solfato di rame.$5H_2O$ viene aggiunta goccia a goccia nel corso di 30 minuti, mantenendo il pH del miscuglio fra 5,5 e 6,5 mediante aggiunta a gocce di una soluzione diluita di carbonato di sodio. Dopo il completamento della reazione con il composto di rame o ramatura, il prodotto di reazione viene salato ed isolato. A seguito dell'essiccamento, si ottiene il colorante di formula:

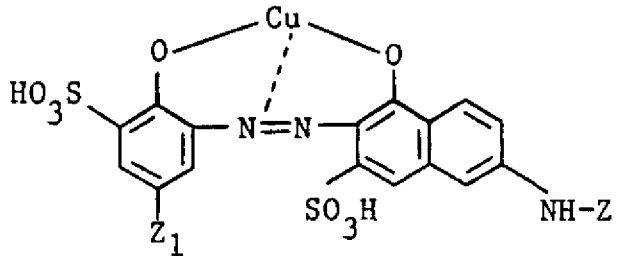


nella forma di una polvere scura la quale si scioglie in acqua con colore bordeaux-rosso e la quale colora il cotone con tonalità bordeaux-rosso. Queste colorazioni presentano buone proprietà di solidità alla luce ed all'umidità e sono resistenti nei confronti delle influenze ossidative.

Esempio 128

Si aggiungono con agitazione 36,1 parti di 3-ammino-5-solfofenil-(2'-solfatoetil)solfone in 200 parti di acqua, per cui si ottiene un pH inferiore a 1. La diazotizzazione viene effettuata in maniera convenzionale con 25 parti di una soluzione di nitrito di sodio 4N ad una temperatura non superiore a 5°. La reazione di copulazione viene eseguita impiegando 41,1 parti del prodotto di condensazione di acido 2-ammino-5-idrossinaftalin-7-solfonico con 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina preparato come descritto nell'Esempio 126, a temperatura ambiente ed a pH 5-6. Successivamente, si effettua la ramatura ossidativa a temperatura ambiente impiegando 25 parti di solfato di rame.$5H_2O$ in presenza di 58 parti di acetato di sodio e di 8 parti di borace, durante il quale procedimento si aggiungono 48 parti di un perossido di idrogeno al 40% in peso, goccia a goccia, nel corso di 15 minuti, al miscuglio di reazio

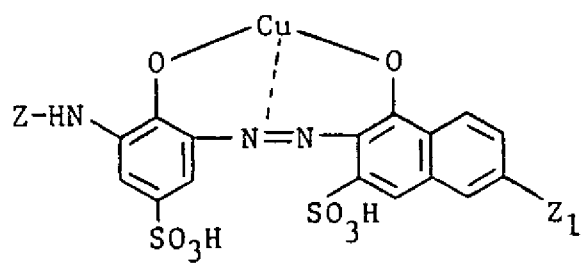
ne. Dopo ulteriori 30 minuti, la ramatura è completa ed il colorante così formato può essere isolato. Esso corrisponde alla formula:



ed è ottenuto in forma di polvere scura. Questo colorante fornisce colorazioni rubino-rosso sul cotone, le quali presentano buone proprietà di solidità.

Esempio 129

Per analogia con il procedimento descritto nell'Esempio 128, utilizzando come composto di partenza il prodotto di condensazione di acido 3-amino-5-nitrobenzensolfonico e 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina, nel quale prodotto il gruppo nitro è stato ridotto ed il risultante gruppo amminico libero è stato diazotato, da cui si ottiene, per copulazione con acido 1-idrossi-6-(2'-solfatoetil)solfonil-naftalin-3-solfonico ed infine ramatura ossidativa, il colorante di formula:

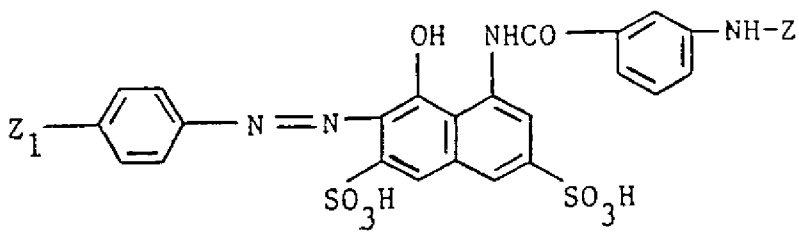


il quale colora il cotone con tonalità rosso-rubino bluastre. Queste colorazioni presentano buonissime proprietà di solidità.

Esempio 130

Si sciolgono 23 parti di 5-ciano-2,4,6-triclo ropirimidina in 120 parti di acetone; questa soluzio ne viene aggiunta sotto agitazione in un miscuglio di 60 parti di acqua e 100 parti di ghiaccio. Alla risultante sospensione fredda, si aggiunge una solu zione fredda con ghiaccio di 21,9 parti di acido 1-(3'-amminobenzoilammino)-8-idrossinaftalin-3,6-di-solfonico in acqua, la quale è stata regolata a pH 5, mentre si aggiunge simultaneamente una soluzione diluita di carbonato di sodio, in maniera tale che il pH del miscuglio di reazione viene mantenuto a 4,5. Dopo il completamento della condensazione, il pH del la sospensione viene regolato a 6. A questa sospen-sione si aggiunge il sale con diazonio di 23,3 par-ti di 4-amminofenil-(2'-solfatoetil)solfone (prepa-rato in conformità con un procedimento convenziona-le), a 0°-5° e con il pH del miscuglio mantenuto a 6-6,5 mediante aggiunta di una soluzione di carbona to di sodio. Il colorante così ottenuto viene sala-to con cloruro di sodio, isolato per filtrazione ed essiccato. Esso risponde alla formula:

SANDOZ A. G.

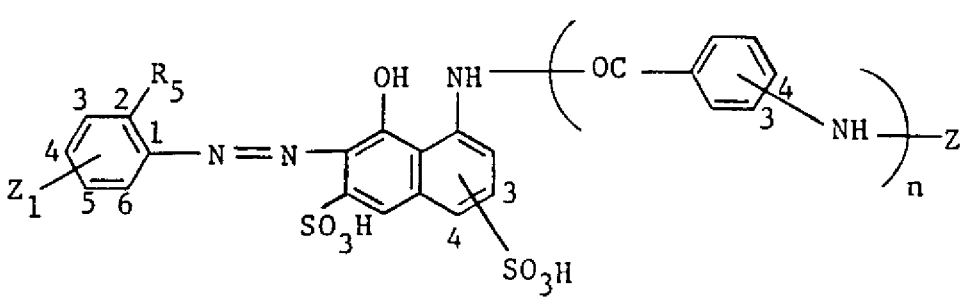


e colora il cotone di una brillante tonalità rosso bluastra. Queste colorazioni presentano proprietà di solidità alla luce ed all'umidità notevolmente buone e sono resistenti nei confronti delle influenze ossidative.

Esempi da 131 a 162

Per analogia con il procedimento descritto nell'Esempio 130, usando appropriati materiali di partenza, si possono preparare ulteriori composti monoazoici privi di metalli, i quali sono riportati nelle seguenti tabelle 12 e 13. Alla sommità di ciascuna di queste tabelle viene riportata la formula corrispondente in cui i simboli rispondono alle definizioni di cui alle Tabelle 12 e 13. I composti di questi Esempi da 131 a 162 colorano il cotone di una brillante tonalità rosso bluastra. Le colorazioni presentano buone proprietà di solidità.

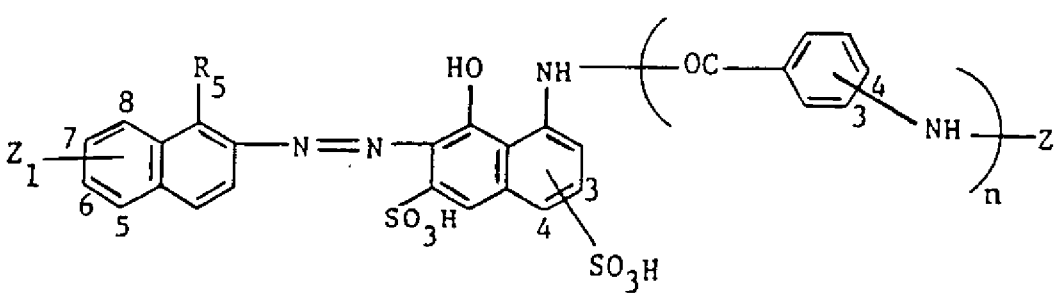
TABELLA 12 / composti di formula (T12)



(T12)

| Esempio No. | Posizione di $-Z_1$ | $R_5$ | Posizione di $-SO_3H$ | n | Posizione di -NH-Z |
|---|---|---|---|---|---|
| 131 | 4 | H | 3 | 1 | 4 |
| 132 | 4 | $SO_3H$ | 3 | 1 | 4 |
| 133 | 4 | H | 4 | 1 | 4 |
| 134 | 4 | H | 4 | 1 | 3 |
| 135 | 4 | $SO_3H$ | 4 | 1 | 3 |
| 136 | 4 | do. | 3 | 1 | 3 |
| 137 | 4 | do. | 4 | 1 | 4 |
| 138 | 4 | H | 3 | 0 | - |
| 139 | 4 | H | 4 | 0 | - |
| 140 | 4 | $SO_3H$ | 3 | 0 | - |
| 141 | 4 | do. | 4 | 0 | - |
| 142 | 3 | H | 3 | 1 | 3 |
| 143 | 3 | H | 3 | 1 | 4 |
| 144 | 3 | H | 4 | 1 | 4 |
| 145 | 3 | H | 4 | 1 | 3 |
| 146 | 3 | H | 3 | 0 | - |
| 147 | 3 | H | 4 | 0 | - |

TABELLA 13 / composti di formula (T13)



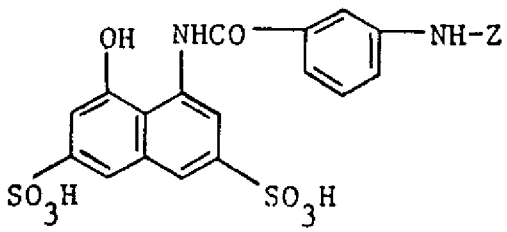

(T13)

| Esempio No. | $R_5$ | Posizione di $-Z_1$ | Posizione di $-SO_3H$ | n | Posizione di $-NH-Z$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 148 | $SO_3H$ | 6 | 3 | 1 | 3 |
| 149 | do. | 6 | 3 | 1 | 4 |
| 150 | do. | 6 | 4 | 1 | 4 |
| 151 | do. | 6 | 4 | 1 | 3 |
| 152 | H | 6 | 3 | 0 | - |
| 153 | H | 6 | 4 | 0 | - |
| 154 | $SO_3H$ | 8 | 3 | 1 | 3 |
| 155 | do. | 8 | 3 | 1 | 4 |
| 156 | do. | 8 | 4 | 1 | 3 |
| 157 | do. | 8 | 4 | 1 | 4 |
| 158 | H | 8 | 4 | 0 | - |
| 159 | H | 8 | 3 | 1 | 3 |
| 160 | H | 8 | 3 | 1 | 4 |
| 161 | H | 8 | 4 | 1 | 3 |
| 162 | H | 8 | 3 | 0 | - |

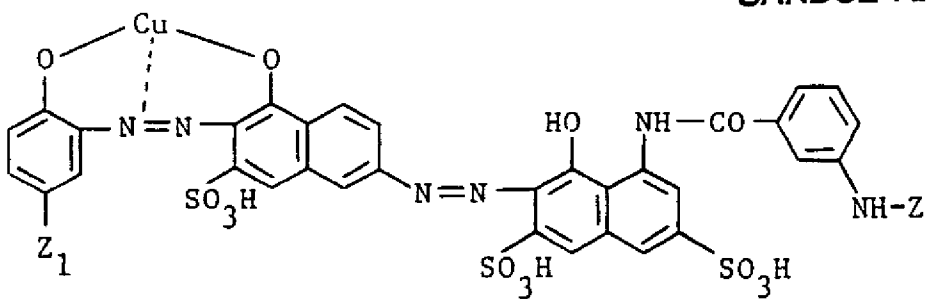
Esempio 163

Si prendono 29,7 parti di 1-ammino-2-idrossi-5-(2'-solfatoetil)solfonilbenzene e si diazotano in maniera nota e quindi si aggiungono a 23,9 parti di acido 2-ammino-5-idrossinaftalin-7-solfonico. Il pH di questo miscuglio viene lentamente regolato a 8 mediante aggiunta di una soluzione diluita di carbonato di sodio. La temperatura di reazione è compresa fra 0° e 5°. Al composto monoazoico così formato si aggiungono 6,9 parti di nitrito di sodio ed il risultante miscuglio viene lentamente aggiunto goc-

cia a goccia all'acido cloridrico a temperatura fra 0° e 3°. Al risultante composto del sale di diazonio si aggiungono 61 parti del componente di copulazione rispondente alla formula:




che è stato preparato in conformità con il procedimento descritto nell'Esempio 130. Mediante aggiunta goccia a goccia di una soluzione diluita di carbonato di sodio, il pH del miscuglio di reazione viene lentamente regolato fra 6,5 e 7. Dopo il completamento della copulazione, il pH della soluzione del colorante viene regolato a 5,5 mediante aggiunta di acido cloridrico. A questa soluzione si aggiunge una soluzione acquosa di 24,9 parti di solfato di rame $\cdot 5H_2O$, goccia a goccia, nel corso di un periodo di 30 minuti. Simultaneamente, il pH del miscuglio di reazione viene mantenuto fra 5,5 e 6,5 mediante aggiunta di una soluzione di carbonato di sodio. Dopo il completamento della ramatura, il colorante viene isolato per salatura e quindi separato per filtrazione e poi essiccato. Esso corrisponde alla formula:



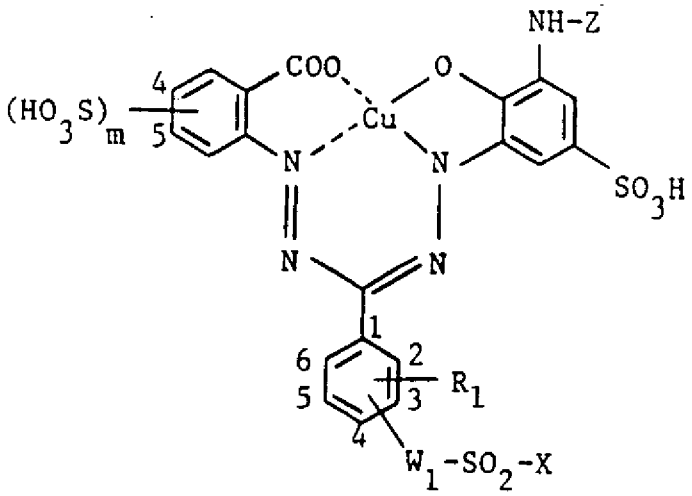
e tinge o colora il cotone con tonalità blu marino, per cui si ottengono colorazioni aventi buone proprietà di solidità.

Esempi 164-217

Nelle seguenti Tabelle da 14 a 19 sono riportati ulteriori composti di formula I dei quali sono esemplificati i composti a base di formazan del tipo (5). Essi possono essere preparati mediante una operazione di condensazione che consiste nel far reagire un appropriato composto idrazinico, un composto di diazonio ed una aldeide in presenza di sali di rame, per analogia ai procedimenti noti. Alla sommità di ciascuna di queste tabelle è riportata la formula corrispondente in cui i simboli rispondono alle definizioni della seguente tabella.

I composti riportati nelle Tabelle da 14 a 19 tingono il cotone di una tonalità blu scuro, per cui si ottengono colorazioni con buone proprietà di solidità.

TABELLA 14 / composti di formula (T14)

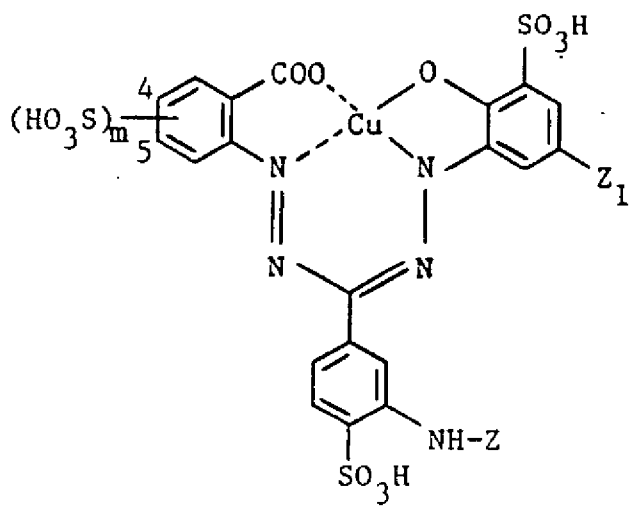


(T14)

| Esempio No. | m | Posizione di $-SO_3H$ | $W_1$ | X | Posizione di $-W_1-SO_2-X$ | $R_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 164 | 0 | - | legame diretto | $-CH_2CH_2OSO_3H$ | 4 | H |
| 165 | 1 | 4 | do. | do. | 4 | H |
| 166 | 1 | 5 | do. | do. | 4 | H |
| 167 | 0 | - | $-^*NHCONHCH_2CH_2-$ | do. | 3 | $SO_3H(4)$ |
| 168 | 1 | 4 | do. | do. | 4 | H |
| 169 | 1 | 5 | do. | $-CH=CH_2$ | 3 | $SO_3H(4)$ |

In $W_1$, l'atomo di N marcato è attaccato ad un atomo di carbonio dell'anello fenilico.

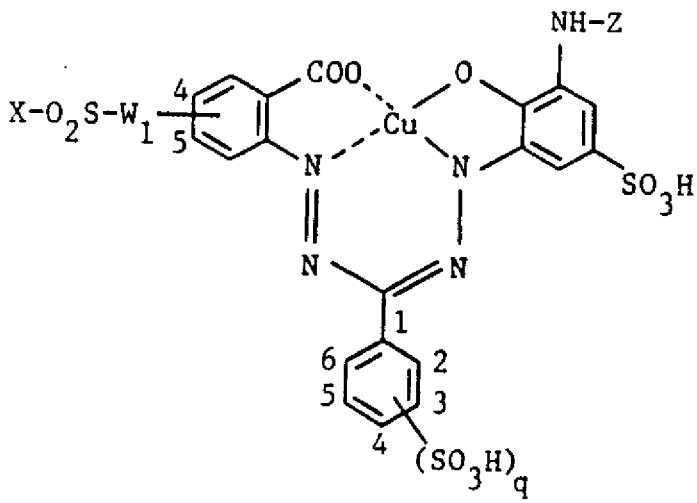
TABELLA 15 / composti di formula (T15)



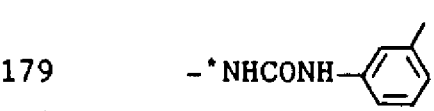
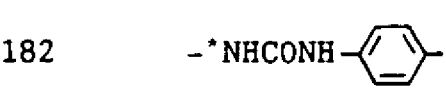
(T15)

| Esempio No. | m | Posizione di $-SO_3H$ |
|---|---|---|
| 170 | 0 | - |
| 171 | 1 | 4 |
| 172 | 1 | 5 |

TABELLA 16 / composti di formula (T16)

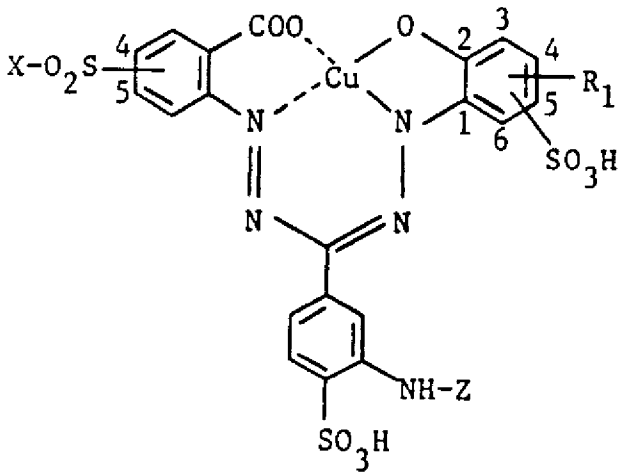


(T16)

| Esempio No. | $W_1$ | X | Posizione di $-W_1-SO_2-X$ | q | Posizione di $-SO_3H$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 173 | legame diretto | $-CH_2CH_2OSO_3H$ | 4 | 0 | - |
| 174 | do. | do. | 4 | 1 | 4 |
| 175 | do. | do. | 4 | 2 | 2,4 |
| 176 | do. | do. | 5 | 0 | - |
| 177 | do. | do. | 5 | 1 | 4 |
| 178 | do. | do. | 5 | 2 | 2,4 |
| 179 |  | do. | 5 | 1 | 4 |
| 180 | do. | do. | 4 | 1 | 4 |
| 181 | do. | $-CH=CH_2$ | 5 | 2 | 2,4 |
| 182 |  | $-CH_2CH_2OSO_3H$ | 5 | 1 | 2 |
| 183 | $-*NHCONHCH_2CH_2-$ | $-CH_2CH_2OSO_3H$ | 5 | 1 | 4 |
| 184 | do. | do. | 4 | 1 | 4 |
| 185 | do. | $-CH=CH_2$ | 5 | 2 | 2,4 |

In $W_1$, l'atomo di N marcato è attaccato ad un atomo di carbonio dell'anello fenilico.

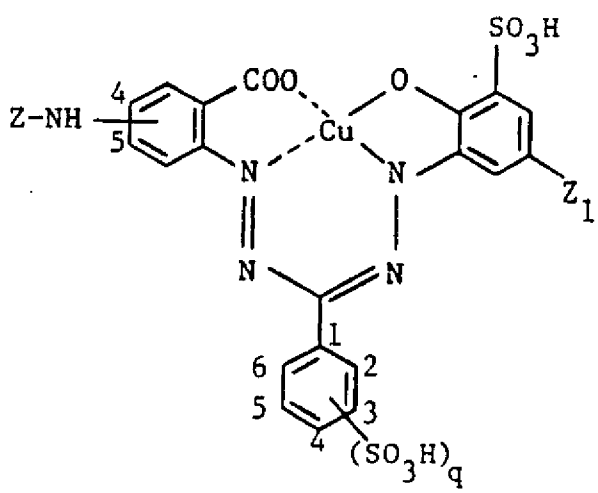
TABELLA 17 / composti di formula (T17)



(T17)

| Esempio No. | X | Posizione di $-SO_2-X$ | $R_1$ | Posizione di $-SO_3H$ |
|---|---|---|---|---|
| 186 | $-CH_2CH_2OSO_3H$ | 4 | $SO_3H(3)$ | 5 |
| 187 | $-CH=CH_2$ | 5 | do. | 5 |
| 188 | $-CH_2CH_2OSO_3H$ | 5 | do. | 5 |
| 189 | do. | 5 | Cl(3) | 5 |
| 190 | do. | 4 | do. | 5 |
| 191 | do. | 4 | Cl(5) | 3 |
| 192 | do. | 5 | do. | 3 |

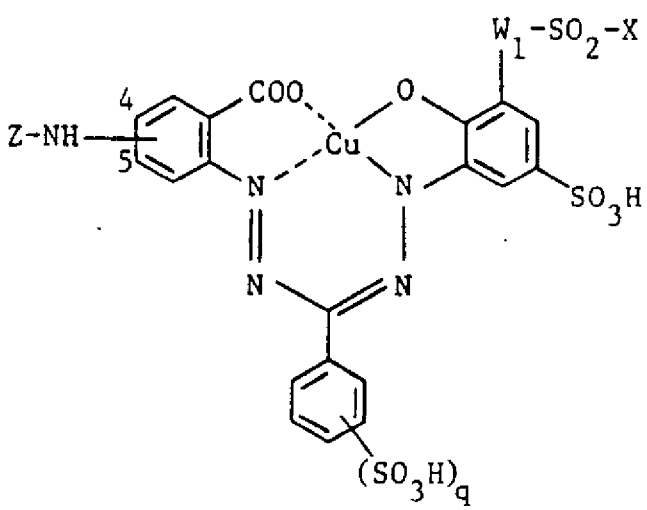
TABELLA 18 / composti di formula (T18)



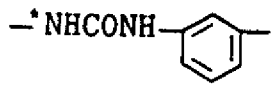
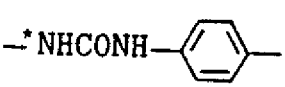
(T18)

| Esempio No. | Posizione di -NH-Z | q | Posizione di $-SO_3H$ |
|---|---|---|---|
| 193 | 4 | 1 | 2 |
| 194 | 4 | 0 | - |
| 195 | 4 | 1 | 4 |
| 196 | 4 | 2 | 2,4 |
| 197 | 5 | 1 | 2 |
| 198 | 5 | 1 | 4 |
| 199 | 5 | 2 | 2,4 |
| 200 | 5 | 0 | - |

TABELLA 19 / composti di formula (T19




(T19)

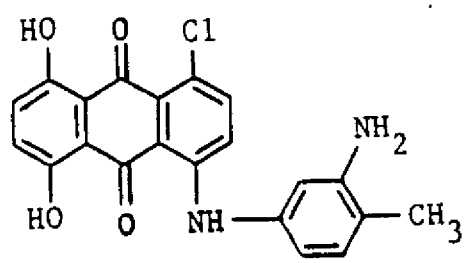
| Esempio No. | Posizione di -NH-Z | $W_1$ | X | q | Posizione di $-SO_3H$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 201 | 4 | $-^*NHCONHCH_2CH_2-$ | $-CH_2CH_2OSO_3H$ | 1 | 2 |
| 202 | 4 | do. | do. | 0 | - |
| 203 | 4 | do. | do. | 1 | 4 |
| 204 | 5 | do. | do. | 1 | 2 |
| 205 | 5 | do. | do. | 0 | - |
| 206 | 5 | do. | do. | 1 | 4 |
| 207 | 5 | do. | $-CH=CH_2$ | 2 | 2,4 |
| 208 | 4 | do. | do. | 2 | 2,4 |
| 209 | 5 |  | $-CH=CH_2$ | 2 | 2,4 |
| 210 | 4 | do. | do. | 2 | 2,4 |
| 211 | 4 | do. | $-CH_2CH_2OSO_3H$ | 1 | 2 |
| 212 | 4 | do. | do. | 0 | - |
| 213 | 4 | do. | do. | 1 | 4 |
| 214 | 5 | do. | do. | 1 | 2 |
| 215 | 5 | do. | do. | 0 | - |
| 216 | 5 | do. | do. | 1 | 4 |
| 217 | 4 |  | do. | 1 | 2 |

In $W_1$, l'atomo di N marcato è attaccato ad un atomo di carbonio dell'anello fenilico.

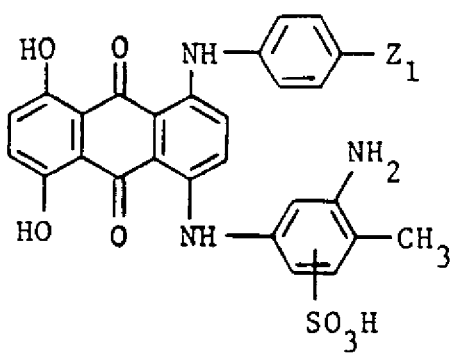
Esempio 218

10 parti di 1,4-dicloro-5,8-diidrossiantrachinone insieme con 10 parti di 2,4-diamminotoluene e 10 parti di acetato di sodio vengono aggiunte con agitazione in 100 parti di orto-diclorobenzene a 130° durante 24 ore. Mentre si raffredda, il composto

(218a)



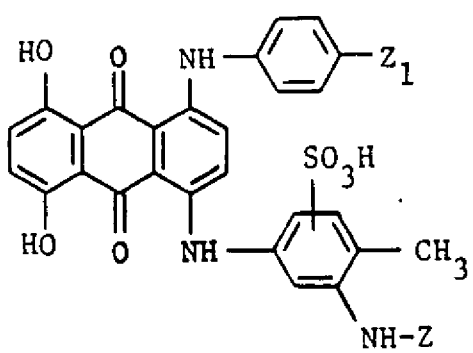
precipita dal miscuglio di reazione. Questo composto viene separato per filtrazione e lavato con una piccola quantità di nitrobenzene e quindi viene agitato insieme con 15 parti di 4-(2'-idrossietil)solfonilanilina e 10 parti di caetato di sodio in 100 parti di nitrobenzene a 155° nel corso di un periodo di 30 ore. La base del colorante (218b) precipita; essa viene filtrata e lavata a purezza con etanolo e quindi viene essiccata. Successivamente, questo composto (218b) viene convertito in acido solforico in maniera di per sè nota per fornire il composto (218c)



Si sciolgono 7,2 parti del composto (218c) in 150 parti di acqua a pH 7. Alla temperatura di 25°, si aggiunge una soluzione acetonica di 2,5 parti (ec

cesso del 20% in peso) di 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina, l'aggiunta essendo effettuata tutta in una volta. Dopo da 3 a 4 ore, la reazione è completa, cosa che può essere dimostrata per cromatografia a strato sottile.

Per isolare il prodotto di reazione, si sparge cloruro di sodio nel miscuglio, mentre si agita. Il precipitato viene filtrato ed essiccato sotto vuoto a 50°. Il colorante ottenuto risponde alla formula:

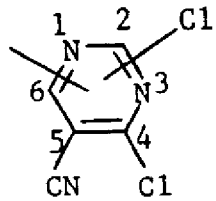



e colora il cotone di una tonalità verde brillante. Queste colorazioni presentano buone proprietà di solidità.

Per mezzo dei procedimenti di preparazione descritti negli Esempi precedenti, si ottengono i composti degli Esempi 1-218 nella loro forma di sale sodico. Cambiando le condizioni di reazione o di isolamento oppure usando altri procedimenti noti, è possibile preparare i composti nella forma di acido libero oppure nella forma di altri sali o nella for

ma di sali misti, i quali contengono uno o più dei cationi precedentemente menzionati.

Come già sopra accennato nella descrizione, i coloranti degli Esempi da 1 a 218 (e le corrispondenti forme di acidi liberi o di altri sali) contengono due composti isomerici riguardanti il gruppo Z




;

un composto in cui il sostituente di cloro fluttuante sull'anello pirimidinico si trova nella posizione 2 ed il composto corrispondente in cui esso si trova nella posizione 6, in cui il primo usualmente predomina, spesso secondo un rapporto di circa 2:1. Questi miscugli isomerici possono essere usati in convenzionali procedimenti di colorazione o di stampaggio; l'isolamento di un singolo isomero per l'impiego non è normalmente necessario.

Nei seguenti esempi, è illustrata la applicazione dei composti della presente invenzione.

Esempio di Applicazione A

Si sciolgono 0,3 parti del colorante dell'Esempio 1 in 300 parti di acqua demineralizzata e si aggiungono 15 parti del sale di Glauber (calcinato). Il bagno del colorante viene riscaldato a 40° e quin

SANDOZ A. G.

di si aggiungono 10 parti di tessuto di cotone (candeggiato). Dopo 30 minuti a 40°, al bagno si aggiungono a piccole porzioni 6 parti di carbonato di sodio (calcinato) ogni 10 minuti, applicando quantità di 0,2, 0,6, 1,2 ed infine 4,0 parti di esso. Durante l'aggiunta del carbonato di sodio, la temperatura viene mantenuta a 40°. Successivamente, la colorazione o tintura viene effettuata per una ulteriore ora a 40°.

Il tessuto tinto viene quindi risciacquato con acqua fredda corrente per 3 minuti e successivamente con acqua calda corrente per ulteriori 3 minuti. Il prodotto tinto viene lavato in acqua bollente per 15 minuti in 500 parti di acqua demineralizzata in presenza di 0,25 parti di sapone Marseille. Dopo essere stato risciacquato con acqua calda corrente (per 3 minuti) e centrifugato, il prodotto tinto viene asciugato in una asciugatrice a mobiletto alla temperatura di circa 70°C. Si ottiene una colorazione sul cotone di color giallo verdastro che presenta buone proprietà di solidità alla luce ed alla umidità e che è stabile nei confronti delle influenze ossidative.

Esempio di Applicazione B

Al bagno del colorante che contiene 300 par-

SANDOZ A. G.

ti di acqua demineralizzata, 10 parti del sale di Glauber (calcinato) si aggiungono 10 parti di tessuto di cotone (candeggiato). Il bagno viene riscaldato a 40° nel giro di 10 minuti e quindi si aggiungono 0,5 parti del colorante dell'Esempio 1. Dopo un ulteriore periodo di 30 minuti a 40°, si aggiungono 3 parti di carbonato di sodio (calcinato) e la operazione di colorazione viene continuata a 40° per ulteriori 45 minuti.

Il tessuto tinto viene risciacquato con acqua fredda corrente e quindi con acqua calda e poi lavato ad ebollizione in conformità con il procedimento riportato nell'Esempio di Applicazione A. Dopo il risciacquo e la tintura, si ottiene un prodotto tinto di cotone di color giallo verdastro il quale presenta le stesse buone proprietà di solidità indicate nell'Esempio di applicazione A.

Analogamente, i coloranti degli Esempi 2-218 oppure miscugli dei coloranti riportati come esempi possono essere impiegati per tingere il cotone in conformità con il procedimento descritto nell'Esempio di Applicazione A o B. I prodotti di cotone tinti così ottenuti presentano buone proprietà di solidità.

Esempio di Applicazione C

Si applica una pasta di stampa consistente di:

SANDOZ A. G.

40 parti del colorante dell'Esempio 1

100 parti di urea

350 parti di acqua

500 parti di un agente addensante a base di arginato di sodio al 4% in peso, e

10 parti di bicarbonato di sodio

1.000 parti in tutto

ad un tessuto di cotone in conformità con le procedure convenzionali di stampa.

Il tessuto stampato viene asciugato e fissato in vapor d'acqua a 102-104° per 4-8 minuti. Esso viene quindi risciacquato in acqua fredda e quindi in acqua calda, lavato ad ebollizione (in conformità con la procedura descritta nell'Esempio di Applicazione A) ed asciugato. Si ottiene una stampa di color giallo verdastro la quale presenta buone proprietà generali di solidità.

Analogamente, i coloranti degli Esempi da 2 a 218 o miscugli dei coloranti riportati a titolo di esempio possono essere impiegati per stampare cotone in conformità con il procedimento riportato nell'Esempio di Applicazione C. Tutte le stampe ottenute presentano buone proprietà di solidità.

## RIVENDICAZIONI

1. Composto di formula I

SANDOZ A. G.

40 parti del colorante dell'Esempio 1

100 parti di urea

350 parti di acqua

500 parti di un agente addensante a base di arginato di sodio al 4% in peso, e

10 parti di bicarbonato di sodio

1.000 parti in tutto

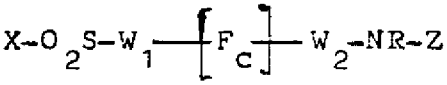
ad un tessuto di cotone in conformità con le procedure convenzionali di stampa.

Il tessuto stampato viene asciugato e fissato in vapor d'acqua a 102-104° per 4-8 minuti. Esso viene quindi risciacquato in acqua fredda e quindi in acqua calda, lavato ad ebollizione (in conformità con la procedura descritta nell'Esempio di Applicazione A) ed asciugato. Si ottiene una stampa di color giallo verdastro la quale presenta buone proprietà generali di solidità.

Analogamente, i coloranti degli Esempi da 2 a 218 o miscugli dei coloranti riportati a titolo di esempio possono essere impiegati per stampare cotone in conformità con il procedimento riportato nell'Esempio di Applicazione C. Tutte le stampe ottenute presentano buone proprietà di solidità.

## RIVENDICAZIONI

1. Composto di formula I



I

e suoi sali,

in cui:

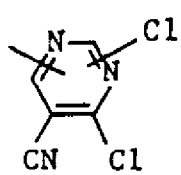
$F_C$ rappresenta il radicale di un cromoforo scelto dalla serie di coloranti monoazoici, disazoici, poliazoici, formazan, antrachinone, ftalocianina, diossazina, fenazina ed azometina, il quale si presenta in forma di complesso metallico o privo di metalli,

ciascuno dei radicali $W_1$ e $W_2$ rappresenta indipendentemente un legame diretto oppure un gruppo di concatenamento il quale è attaccato ad un atomo di carbonio di un anello carbociclico aromatico oppure ad un atomo di carbonio o di azoto di un anello eterociclico aromatico presente nel radicale $F_C$,

X rappresenta $-CH=CH_2$ oppure -alchilene($C_2$-$C_4$)-Y,

Y rappresenta un ossidrile oppure un radicale che può essere scisso in posizioni alcaline,

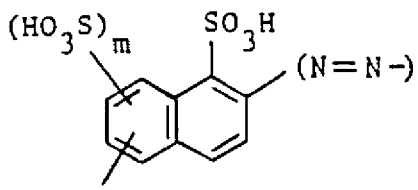
R rappresenta idrogeno, alchile $C_1$-$C_4$ non sostituito oppure alchile $C_1$-$C_4$ sostituito una sola volta da ossidrile, alogeno, ciano, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oppure -COOH, e

Z rappresenta  ,

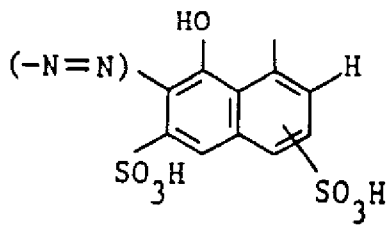
con le condizioni che

(1) il radicale $-\left[F_c\right]-$ non contenga alcun gruppo ulteriore che presenti reattività nei confronti delle fibre; e

(2) quando $-\left[F_c\right]-$ rappresenta il radicale di un colorante monoazoico contenente un radicale (x) in qualità di radicale componente diazoico ed un radicale (y) in qualità di radicale componente copulante,



(x)



(y)

in cui m è 0 oppure 1,

allora si verifica l'una o l'altra delle seguenti condizioni

(2.1) il radicale (x) porta $-W_2-NR-Z$ ed il radicale (y) porta $-W_1-SO_2-X$; oppure

(2.2) nel caso in cui il radicale (x) porti $-W_1-SO_2-X$, allora nel radicale $-W_2-NR-Z$ legato a (y), il significato di $W_2$ è diverso da un legame diretto;

ed un miscuglio di composti di formula I o relativi sali.

2. Composto secondo la rivendicazione 1, in cui Y è un radicale che può essere scisso in condizioni alcaline e rappresenta $-OSO_3H$, Cl, Br, $-OPO_3H_2$,

$-SSO_3H$, $-OCOCH_3$, $-OCOC_6H_5$ oppure $-OSO_2CH_3$.

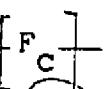
3. Composto secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui X rappresenta $-CH=CH_2$ oppure $-CH_2CH_2OSO_3H$.

4. Composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, in cui R assume il significato $R_a$, in cui $R_a$ rappresenta idrogeno, metile, etile, 2-idrossietile, $-(CH_2)_rSO_3H$, $-(CH_2)_rOSO_3H$ oppure $-(CH_2)_rCOOH$, in cui r è 1, 2 o 3.

5. Composto secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 4, in cui $W_1$ rappresenta un legame diretto, un alchilene $C_1$-$C_4$ a catena diritta, un alchilene($C_2$-$C_3$)-O-alchilene($C_2$-$C_3$)-,

-*alchilene($C_1$-$C_4$)-  ,

-*$NR_aCONR_a$-alchilene($C_1$-$C_4$)- oppure -*$NR_aCOR_a$  ,

in cui ciascun gruppo $R_a$ rappresenta indipendentemente idrogeno, metile, etile, 2-idrossietile, $-(CH_2)_rSO_3H$, $-(CH_2)_rOSO_3H$ oppure $-(CH_2)_rCOOH$, in cui r è 1, 2 o 3, ciascun legame libero in un anello fenilico si trova nella posizione meta o para e l'atomo asteriscato o il legame libero è attaccato a  .

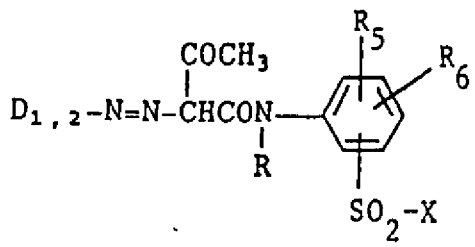
6. Composto secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 5, in cui $W_2$ rappresenta un legame diretto, alchilene $C_1$-$C_4$, idrossial

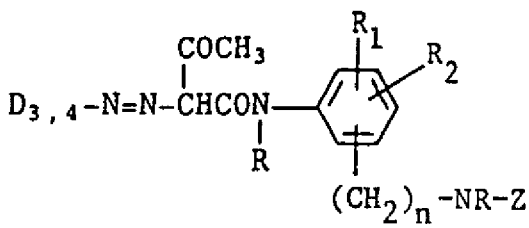
chilene $C_2$-$C_4$ oppure $-^{*}NR_aCO-$  , in cui

$R_a$ rappresenta idrogeno, metile, etile, 2-idrossietile, $-(CH_2)_rSO_3H$, $-(CH_2)_rOSO_3H$ oppure $-(CH_2)_rCOOH$, in cui r è 1, 2 o 3, il legame libero nell'anello fenilico si trova nella posizione meta o para e l'atomo di N asteriscato è attaccato al radicale $-[F_c]-$.

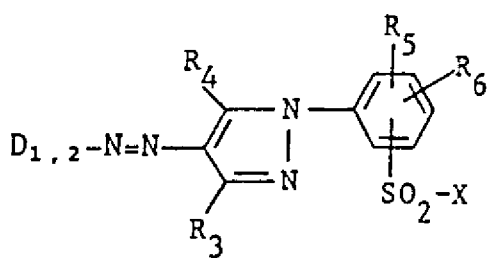
7. Composto secondo la rivendicazione 1, corrispondente ad una delle seguenti formule:

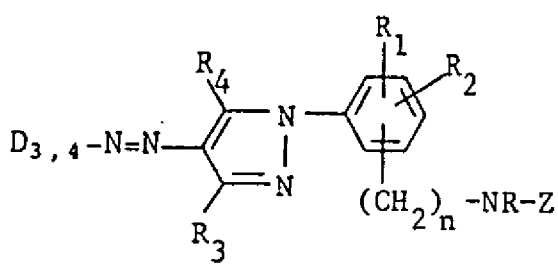
1a)



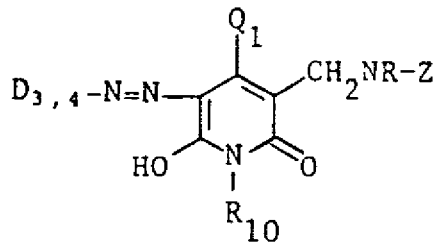


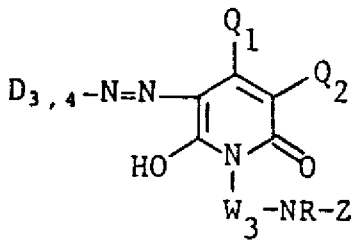
1b)

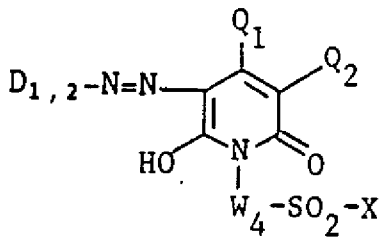




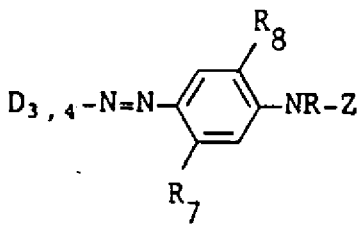
1c)

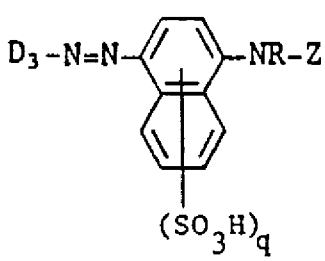


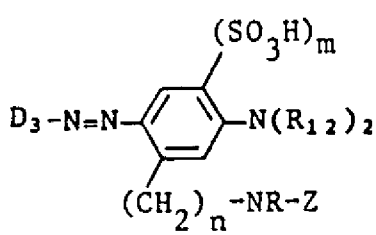




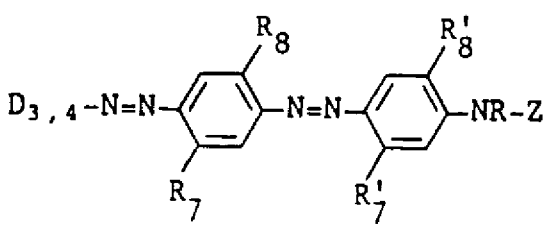
1d)



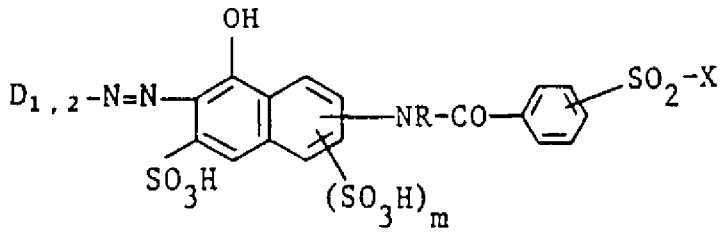


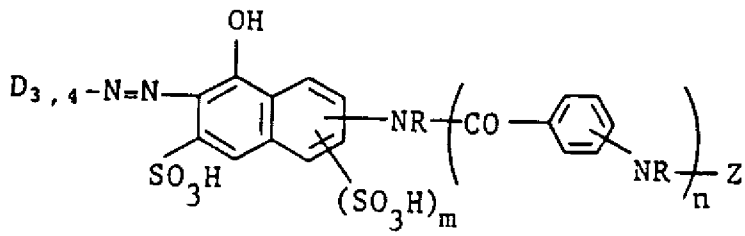


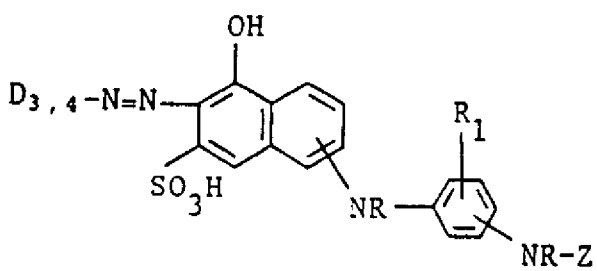
2a)



3a)







in cui

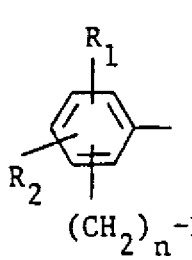
ciascun radicale R indipendentemente, X e Z rispondono alla definizione esposta nella rivendicazione 1, e

$R_1$, $R_2$, $R_5$, $R_6$, n e q sono come verranno nel seguito definiti,

$D_{1,2}$ rappresenta un radicale $D_1$ o $D_2$, e

$D_{3,4}$ rappresenta un radicale $D_3$ o $D_4$, in cui

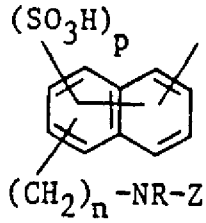
$D_1$ è un radicale di formula (a)



(a)

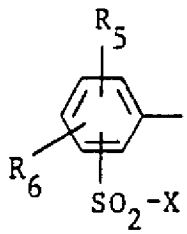
SANDOZ A. G.

$D_2$ rappresenta un radicale di formula (b)



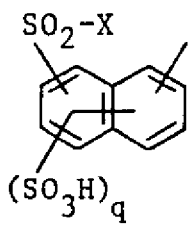
(b)

$D_3$ rappresenta un radicale di formula (c)



(c)

$D_4$ rappresenta un radicale di formula (d)



(d)

in cui

ciascuno dei radicali $R_1$ e $R_2$ rappresenta indipendentemente idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, -COOH oppure $-SO_3H$,

$R_5$ rappresenta idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, -COOH oppure $-SO_3H$,

$R_6$ rappresenta idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$ o alcossile $C_1$-$C_4$,

n è 0 oppure 1,

p è 1 oppure 2,

q è 0, 1 oppure 2,

e R, X e Z sono come definiti nella rivendicazione 1;

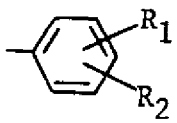
$R_3$ rappresenta metile, -COOH oppure $-CONH_2$,

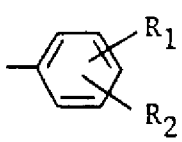
$R_4$ rappresenta OH oppure $NH_2$;

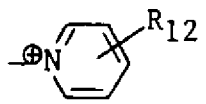
$R_{10}$ rappresenta idrogeno oppure un alchile $C_1$-$C_4$,

$Q_1$ rappresenta idrogeno, alchile $C_1$-$C_4$, cicloalchile $C_5$-$C_6$, fenile oppure fenilalchile $C_1$-$C_4$, in cui ciascun anello fenilico non è sostituito oppure è sostituito con da 1 a 3 sostituenti indipendentemente scelti fra alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, alogeno, $-SO_3H$ e -COOH, $-COR_{11}$ oppure alchile $C_1$-$C_4$ sostituito una sola volta da $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oppure $-COR_{11}$, in cui $R_{11}$ rappresenta OH, $NH_2$ oppure un alcossile $C_1$-$C_4$,

$Q_2$ rappresenta idrogeno, CN, $-SO_3H$, $-COR_{11}$, alchile $C_1$-$C_4$, alchile $C_1$-$C_4$ il quale è sostituito una sola volta da OH, alogeno, CN, alcossile $C_1$-$C_4$,



, $-SO_3H$, $-OSO_3H$ oppure $NH_2$, 

oppure  $An^{\ominus}$ ,

in cui

$R_1$, $R_2$ e $R_{11}$ sono come precedentemente defi-

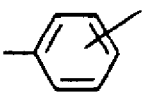
SANDOZ A. G.

niti,

$R_{12}$ rappresenta idrogeno, alchile $C_1$-$C_4$ oppure idrossialchile $C_2$-$C_4$ e $An^{\ominus}$ rappresenta un anione non cromoforo,

$W_3$ rappresenta alchilene $C_2$-$C_4$ oppure idrossialchilene $C_3$-$C_4$, e

$W_4$ rappresenta alchilene $C_2$-$C_4$, alchilene($C_2$-$C_3$)-O-alchilene($C_2$-$C_3$)-, alchilene($C_2$-$C_3$)-NR-alchilene($C_2$-$C_3$)- oppure

-*alchilene($C_2$-$C_4$)-  ,

in cui il legame marcato è attaccato all'atomo di azoto dell'anello piridonico;

$R_7$ rappresenta idrogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, -NHCO-alchile($C_1$-$C_4$) oppure $-NHCONH_2$,

$R_8$ rappresenta idrogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$ oppure $-SO_3H$,

m è 0 oppure 1, e

ciascun radicale $R_{12}$ è indipendentemente come sopra definito;

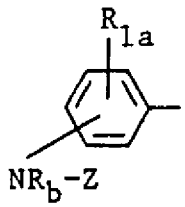
$R_7$' presenta uno dei significati di $R_7$ e

$R_8$' presenta uno dei significati di $R_8$, ma ambedue indipendentemente da esso.

8. Composto secondo la rivendicazione 7, in cui, in un composto di formula 1c)

$D_1$ assume il significato $D_{1a}$, in cui $D_{1a}$ rap

presenta un radicale di formula ($a_1$)



($a_1$)

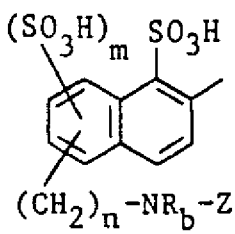
in cui

$R_{1a}$ rappresenta idrogeno, metile, metossile, -COOH oppure $-SO_3H$,

$R_b$ rappresenta idrogeno o metile, e

Z è come definito nella rivendicazione 7;

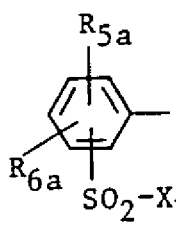
$D_2$ assume il significato $D_{2a}$, in cui $D_{2a}$ rappresenta un radicale di formula ($b_1$)



($b_1$)

in cui $R_b$ è come precedentemente definito e m, n e Z sono come definiti nella rivendicazione 7;

$D_3$ assume il significato $D_{3a}$, in cui $D_{3a}$ rappresenta un radicale di formula ($c_1$)



($c_1$)

in cui

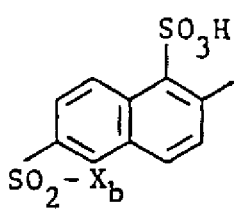
$R_{5a}$ rappresenta idrogeno, metile, metossile, -COOH oppure $-SO_3H$,

$R_{6a}$ rappresenta idrogeno, metile o metossile,

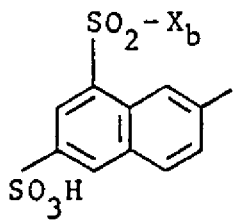
e

$X_b$ rappresenta $-CH=CH_2$, $-CH_2CH_2OH$ oppure $-CH_2CH_2OSO_3H$;

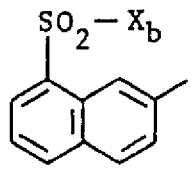
$D_4$ assume il significato $D_{4a}$, in cui $D_{4a}$ rappresenta un radicale di uan delle formule da ($d_1$) a ($d_4$)



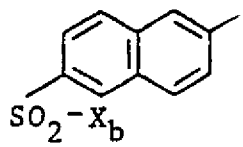
($d_1$)



($d_2$)



($d_3$)



($d_4$)

in cui $X_b$ è come precedentemente definito;

$Q_1$ assume il significato $Q_{1a}$, in cui $Q_{1a}$ rappresenta idrogeno, metile, etile, fenile, $-COR_{11}$, $-CH_2SO_3H$ oppure $-CH_2OSO_3H$,

$Q_2$ assume il significato $Q_{2a}$, in cui $Q_{2a}$ rappresenta idrogeno, CN, $-SO_3H$, $-COR_{11}$, metile, etile oppure $-CH_2SO_3H$,

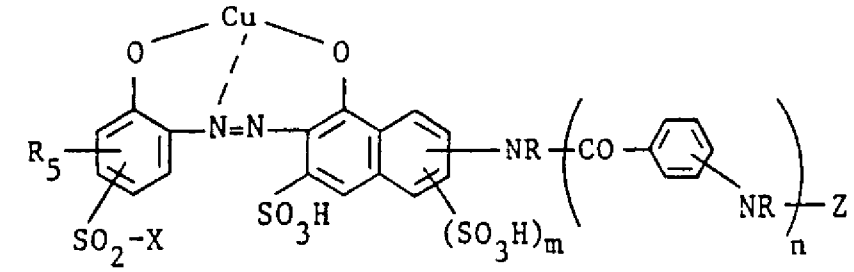
R assume il significato $R_b$, in cui $R_b$ rappresenta idrogeno o metile, e

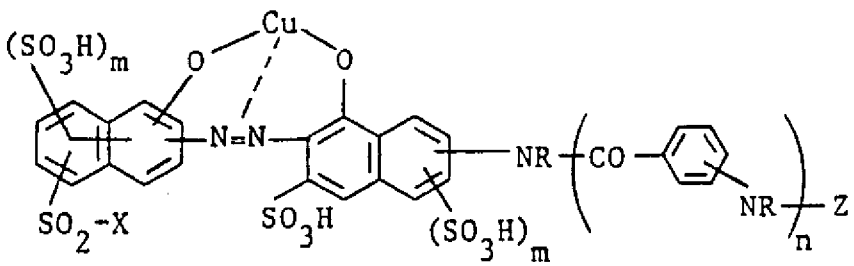
X assume il significato $X_b$, in cui $X_b$ è come precedentemente definito.

9. Composto secondo la rivendicazione 1, in forma di complesso contenente metallo, il quale complesso corrisponde ad una delle formule:

3b) complessi di rame 1:1

SANDOZ A. G.





nella quale ultima formula -O- e -N=N- si trovano in una posizione <u>orto</u> uno rispetto all'altro e si trovano nelle posizioni 1,2- oppure 2,1-,

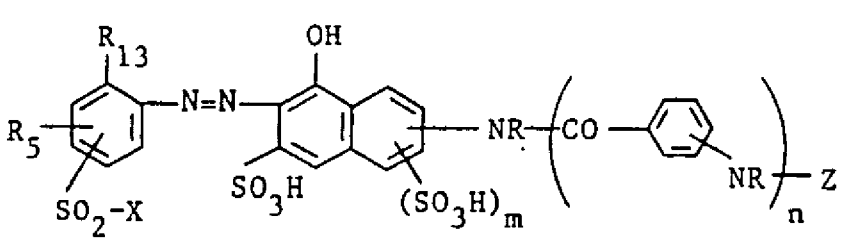
ciascun numero <u>m</u> è indipendentemente 0 o 1,

<u>n</u> è 0 oppure 1,

$R_5$ rappresenta idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, -COOH oppure $-SO_3H$, e

R, X e Z sono come definiti nella rivendicazione 1;

oppure complessi con cobalto 1:2 o con cromo 1:2, i quali consistono dell'uno o dell'altro di due composti monoazoici di formula:



SANDOZ A. G.

che possono essere identici o diversi,

in cui

$R_{13}$ rappresenta OH, $NH_2$ oppure COOH,

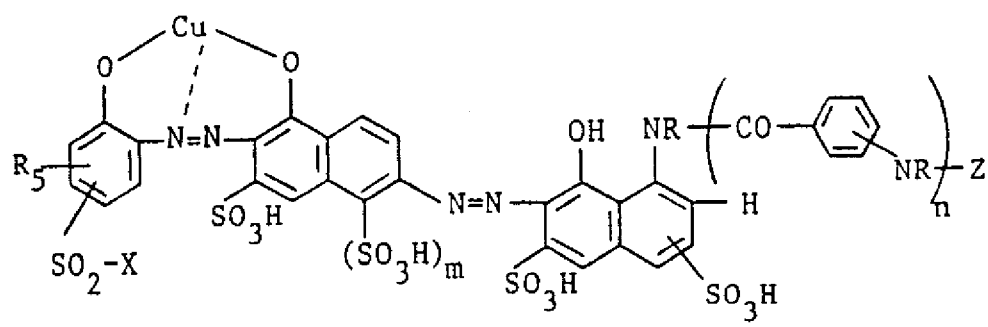
R, X e Z sono come definiti nella rivendicazione 1, e

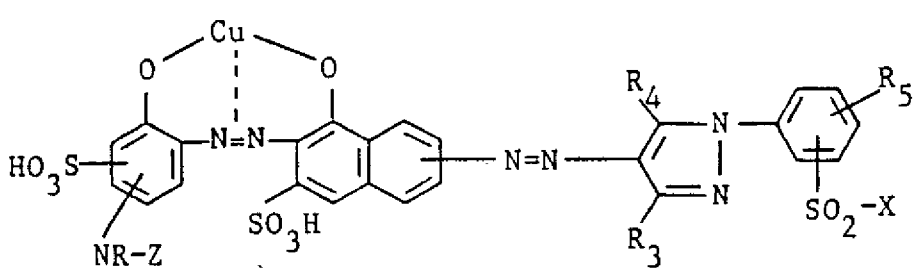
$R_5$, m e n sono come precedentemente definiti,

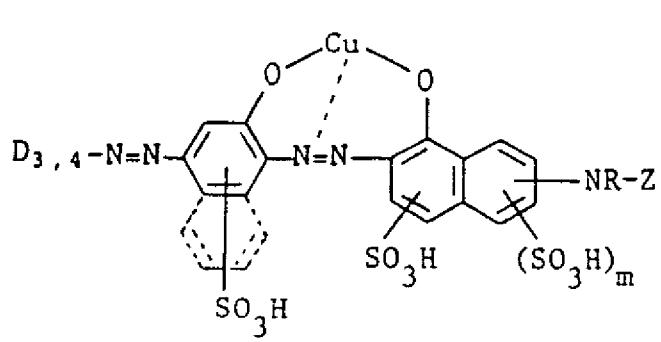
oppure un composto monoazoico della formula precedente oppure un qualsiasi altro colorante capace di formare un complesso metallico, particolarmente un colorante azoico o azometinico.

10. Composto secondo la rivendicazione 1, in forma di complesso contenente metallo, il quale complesso corrisponde ad una delle formule:

(4)





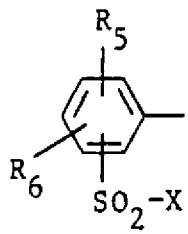


SANDOZ A. G.

in cui

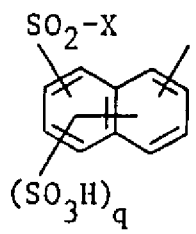
R, X e Z sono come definiti nella rivendicazione 1,

$D_3$ rappresenta un radicale di formula (c)



(c)

$D_4$ rappresenta un radicale di formula (d)



(d)

in cui

$R_5$ rappresenta idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, -COOH oppure $-SO_3H$,

$R_6$ rappresenta idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$ o alcossile $C_1$-$C_4$,

q è 0, 1 oppure 2, e

X è come definito nella rivendicazione 1;

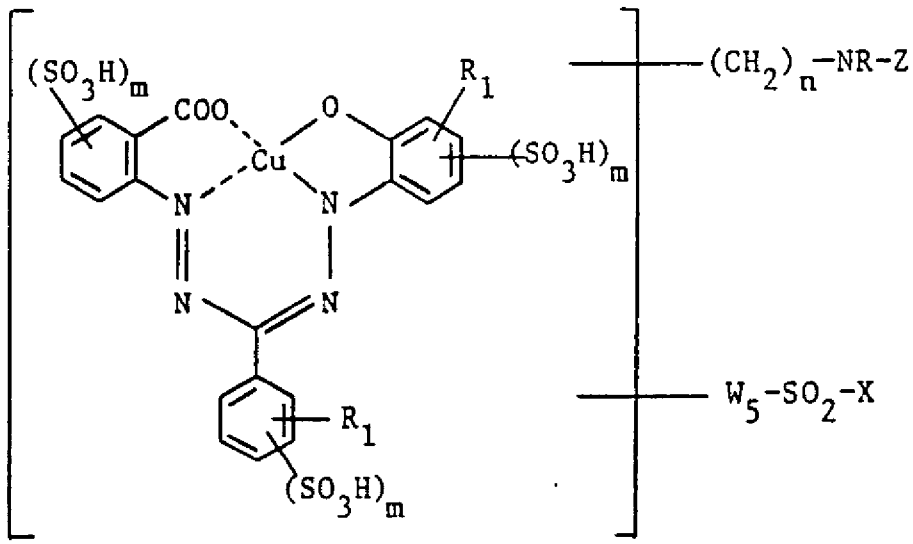
$R_5$ è come precedentemente definito,

m è 0 oppure 1, e

n è 0 oppure 1.

11. Composto secondo la rivendicazione 1, il quale corrisponde alla formula:

(5)



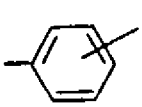
in cui i radicali $-(CH_2)_n-NR-Z$ e $-W_5-SO_2-X$ possono essere legati ad un atomo di carbonio di uno qualsiasi dei tre anelli fenilici, a condizione che essi siano collocati su diversi anelli fenilici,

in cui

ciascun radicale $R_1$ rappresenta indipendentemente idrogeno, alogeno, alchile $C_1-C_4$, alcossile $C_1-C_4$, -COOH oppure $-SO_3H$,

ciascun m è indipendentemente 0 oppure 1,

n è 0 oppure 1,

$W_5$ rappresenta -*NRCONR-alchilene($C_2-C_4$)- oppure -*NRCONR-  ,

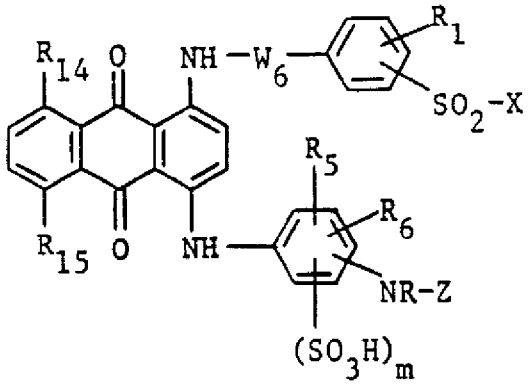
in cui l'atomo di azoto marcato è attaccato al sistema dell'anello,

e ciascun radicale R indipendentemente, X e Z sono come precedentemente definiti.

SANDOZ A. G.

12. Composto secondo la rivendicazione 1, il quale corrisponde alla formula:

(6)



in cui

ciascuno dei radicali $R_{14}$ e $R_{15}$ rappresenta indipendentemente idrogeno, alogeno oppure ossidrile,

$W_6$ rappresenta un legame diretto oppure alchilene $C_1$-$C_4$,

ciascuno dei radicali $R_1$ e $R_5$ rappresenta indipendentemente idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$, alcossile $C_1$-$C_4$, -COOH oppure $-SO_3H$,

$R_6$ rappresenta idrogeno, alogeno, alchile $C_1$-$C_4$ o alcossile $C_1$-$C_4$,

m è 0 oppure 1, e

R, X e Z sono come definiti nella rivendicazione 1.

13. Composto o complesso sostanzialmente come finora descritto con riferimento ad uno qualsiasi degli Esempi da 1 a 218.

14. Procedimento per la preparazione di un composto di formula I oppure di un miscuglio di composti di formula I consistente nel far reagire un composto di formula II

$$X\text{-}O_2S\text{-}W_1\text{-}\left[F_c\right]\text{-}W_2\text{-}NHR \qquad II$$

in cui $F_c$, $W_1$, $W_2$, X e R sono come definiti nella rivendicazione 1,

oppure un miscuglio di composti di formula II con 5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina e facoltativamente, prima o dopo questa reazione di condensazione, mediante trattamento con un composto donatore di metallo per ottenere il suo corrispondente complesso metallico.

15. Procedimento per tingere o stampare un substrato organico contenente gruppi ossidrilici oppure azoto, consistente nell'applicare al substrato un composto oppure un complesso in conformità con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 13 oppure un loro miscuglio.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, in cui il substrato è un materiale fibroso comprendente cellulosa naturale o rigenerata.

17. Procedimento per tingere o stampare un substrato sostanzialmente come finora descritto con riferimento ad uno qualsiasi degli Esempi di Appli-

cazione da A a C.

---

SANDOZ A.G.

