



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900518970
Data Deposito	17/05/1996
Data Pubblicazione	17/11/1997

Priorità	19518080.1
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	B		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	06	P		

Titolo

COLORANTI PER DISPERSIONE MONOAZO

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

COLORANTI PER DISPERSIONE MONOAZO

Inventore: EGLI Robert; HENZI Beat

RM 96 A 0003 4 2'

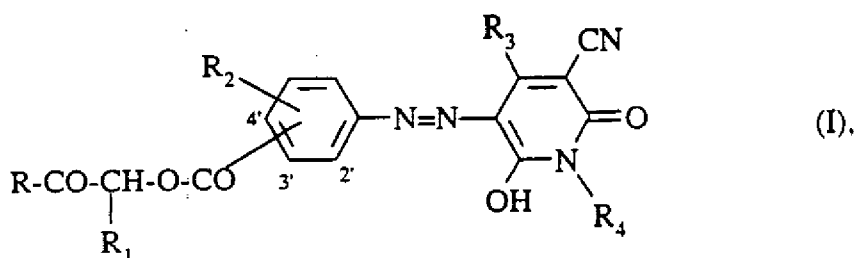
CLARIANT (BVI) Ltd., di nazionalità British Virgin Islands

con sede in Tortola, British Virgin Islands

Depositata il al No.

COLORANTI PER DISPERSIONE MONOAZO

Si è trovato che i coloranti monoazo per dispersione di formula I



in cui

- R significa fenile, opzionalmente sostituito, o un gruppo di formula R'-O-,
- R' significa C₃₋₄-alchenile, C₃₋₄-alchinile, fenile o C₁₋₈-alchile con uno o due sostituenti,
- R₁ significa idrogeno o C₁₋₂-alchile,
- R₂ significa idrogeno o alogeno,
- R₃ significa idrogeno o C₁₋₃-alchile, e
- R₄ significa idrogeno, C₁₋₈-alchile lineare o ramificato con opzionalmente un sostituito, o un gruppo ammino con opzionalmente un sostituito,

essendo il colorante privo di gruppi per la solubilizzazione in acqua, e miscele di detti coloranti, sono molto adatti alla tintura o stampa di fibre o fili o materiali da essi prodotti, mentre le fibre, fili o materiali comprendono sostanze organiche idrofobe, completamente o parzialmente sintetiche.

Se R è fenile, esso può essere sostituito, per esempio con cloro, -OCH₃, -CH₃ o NO₂.

Un gruppo ammino sostituito adatto è per esempio -NHC₆H₅.

Nella formula I, preferibilmente

R significa fenile non sostituito o il gruppo R'-O-,

R' significa C₁₋₈-alchile, preferibilmente C₁₋₄-alchile con un sostituito appartenente alla serie composta da alogeno e C₁₋₄-alcossi; fenile; fenil-C₁₋₃-alchile o fenossi- C₁₋₂-alchile, in cui i nuclei fenilici possono avere un sostituito appartenente alla serie composta da cloro, bromo, nitro, C₁₋₂-alchile o C₁₋₂-alcossi; tetraidrofurfurile; C₃₋₄-alchenile, C₃₋₄-alchinile o 1-fenil-propenile,

R₁ e R₂ significano idrogeno,

R₃ significa metile, e

R₄ significa idrogeno, C₁₋₆-alchile o C₁₋₄-alcossi-C₂₋₃-alchile.

Sono particolarmente preferiti i coloranti di formula I, e le miscele degli stessi, in cui:

R è fenile, o

R' è benzile, fenossietile e il radicale Cl-(CH₂)₄- e;

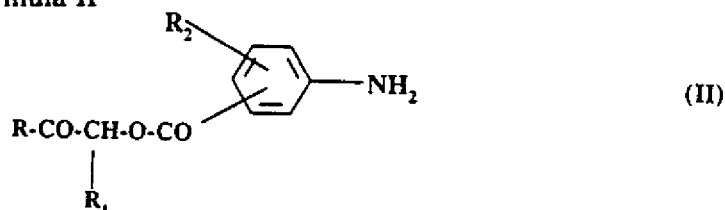
R₁ e R₂ sono idrogeno,

R₃ è metile, e

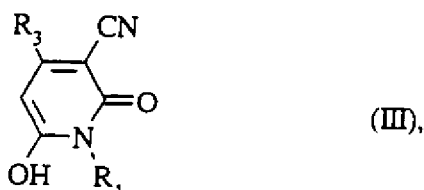
R₄ è C₁₋₆-alchile o C₁₋₄-alcossipropile.

I coloranti di formula I e le miscele degli stessi, in cui R₄ significa un radicale C₁₋₆ alchile lineare o ramificato, sono quelli maggiormente preferiti. Preferibilmente il radicale alchile non è sostituito. Quando vi sono sostituenti, essi vengono preferibilmente selezionati dal gruppo consistente di C₆H₅-, Cl o -OCOCH₃.

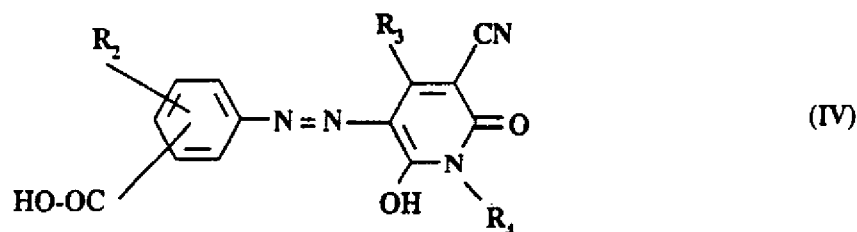
La produzione di questi coloranti viene effettuata o mediante accoppiamento di un'ammina diazotata di formula II



con un'ammina di formula



oppure per condensazione di una sostanza di formula IV



con una sostanza di formula V



La diazotizzazione e l'accoppiamento vengono effettuati mediante procedimenti generalmente noti.

Con alogeno si intende fluoro, cloro, bromo o iodio, preferibilmente cloro o bromo, e specialmente cloro.

Analogamente, la condensazione delle sostanze di formula IV con quelle di formula V viene effettuata in maniera familiare per un esperto del campo, preferibilmente in un solvente organico e in presenza di una sostanza basica che lega l'alogenuro di idrogeno che viene formato.

Le sostanze aventi formule da II a V sono note o possono venir facilmente prodotte in maniera familiare per un esperto del campo.

La lavorazione delle nuove sostanze di formula I, ottenibili mediante uno dei suddetti procedimenti, per ottenere preparazioni per tintura, viene effettuata in maniera generalmente nota, per esempio per macinazione in presenza di agenti disperdenti e/o cariche. La tintura, fulardaggio o stampa possono avvenire per esempio in un cosiddetto bagno lungo o corto, dopo l'aggiunta di acqua, usando le preparazioni opzionalmente essiccate secondo metodi tradizionali, per esempio essiccazione sotto vuoto, essiccazione a spruzzo o mediante granulatore a letto fluidizzato.

I coloranti della presente invenzione, o miscele degli stessi, dimostrano pertanto tinture eccellenti quando una sospensione acquosa del colorante o miscela dello stesso viene impiegata per trattare materiali tessili comprendenti materiali organici a elevato peso molecolare, idrofobi e interamente o parzialmente sintetici. Essi sono particolarmente adatti per la tintura o stampa di materiale tessile consistente di poliesteri aromatici lineari, oltre che cellulosa-2½-acetato e cellulosa triacetato.

La tintura o stampa viene eseguita con processi noti, per esempio quelli descritti nella domanda di brevetto francese numero 1.445.371.

I pezzi tinti o stampati così ottenuti hanno una buona resistenza complessiva; particolarmente degne di nota sono la resistenza alla termomigrazione, la resistenza alla luce, la resistenza al termofissaggio, alla sublimazione e alle pieghe, come pure l'eccellente resistenza in acqua (particolarmente se misurata con la prova di lavaggio M&S C4A), particolarmente dopo trattamento termico.

I nuovi coloranti o miscele degli stessi sono inoltre particolarmente adatti per i moderni procedimenti di tintura rapida, per esempio il procedimento Foron® di tintura rapida.

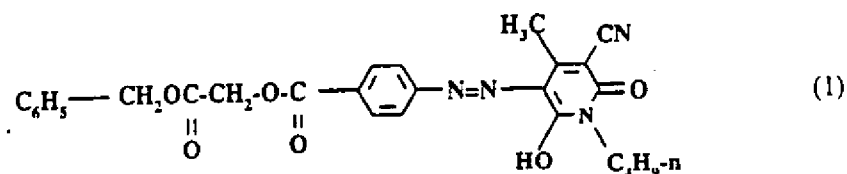
I nuovi coloranti o miscele degli stessi sono pure adatti per i moderni predimenti di creazione di immagine, per esempio la stampa a trasferimento termico.

Negli esempi che seguono, le parti e percentuali sono espresse in peso. Le temperature sono espresse in gradi Celsius.

ESEMPIO 1

28,1 parti di acido 4-ammino-benzoico (1-carbobenzilossi)-metil-estere vengono agitate in 30 parti di acqua e 30 parti di acido cloridrico 30% per 2 ore, e dopo l'aggiunta di 30 parti di ghiaccio, si aggiungono 22 parti di una soluzione di sodio nitrito 4N a 5-10°. Dopo l'aggiunta di altre 30 parti di ghiaccio e agitazione per 30 minuti, il leggero eccesso di acido nitroso viene decomposto con acido amidosolfonico, e la risultante soluzione di sale di diazonio viene filtrata. La soluzione fredda, filtrata a limpidezza di sale di diazonio viene versata lentamente in una soluzione di 21 parti di N-butil-3-ciano-4-metil-piridone-2 in 110 parti di acqua, che è stata portata sul valore pH 7 - 7,5 ed è stata mescolata, come germe di cristallizzazione, con qualche cristallo del colorante di formula I, mentre durante l'accoppiamento si mantiene l'intervallo di temperatura di 15 - 20° mediante aggiunta di ghiaccio e si mantiene l'intervallo di pH 3 - 5 mediante aggiunta di sodio acetato. Dopo agitazione per 2 ore, si filtra la risultante sospensione gialla e si lava il pannello ottenuto dalla filtrazione in porzioni con 300 parti di acqua a 50° fino a quando è neutro e privo di sale. Il colorante grezzo viene essiccato sotto vuoto a 60° e può venir ulteriormente purificato per ricristallizzazione o cromatografia su colonna (eluente: toluene / etilmetilchetone).

Il colorante così ottenuto ha la seguente formula I

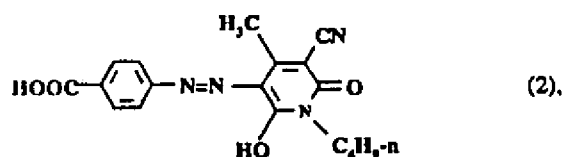


Esso colora le fibre di poliestere (PES) (PES 100%), oltre ai tessuti misti PES/cotone (CO) in tonalità brillanti giallo-verdi aventi buona resistenza, particolarmente resistenza in acqua dopo termofissazione (180°, 30 min).

$\lambda_{\max}$ (dimetilformammide, DMF): 433 nm.

ESEMPIO 2

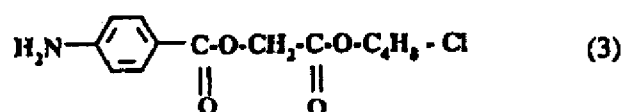
43,4 parti del colorante di formula 2 con titolo di 95%



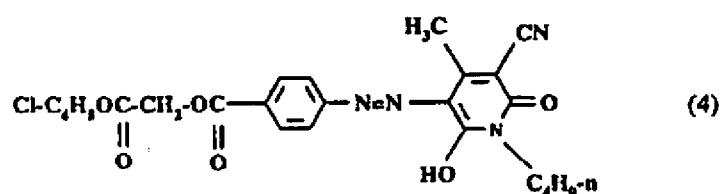
ottenuto per diazotizzazione di acido p-amminobenzoico in acido cloridrico diluito con soluzione di nitrito 4N e accoppiamento con il componente di accoppiamento dell'esempio 1, vengono sospese in 125 parti di dimetilformammide, aggiungendo nel contempo 30,5 parti di K_2CO_3 . Si aggiungono successivamente 28 parti di acido monocloroacetico benzilestere sotto forma di gocce a 60 - 65°, e la sospensione di reazione gialla risultante viene agitata per 30 minuti. Dopo diluizione con 500 parti di alcol etilico 95% e raffreddamento a 15 - 20°, si raccoglie per filtrazione sotto aspirazione il colorante precipitato, per lavarlo poi con 200 parti di alcol etilico 95% a 10 - 15° e successivamente con 500 parti di acqua a 60°. Il colorante viene essiccato sotto vuoto a 60° è strutturalmente identico a quello dell'esempio 1 e può analogamente venir purificato per ricristallizzazione o cromatografia su colonna (eluente: toluene / etilmetilchetone).

ESEMPIO 3

Se vengono usate 28,5 parti dell'ammina di formula 3



al posto di 28,1 parti di acido 4-ammino-benzoico-(1-carbobenzilossi)-metil-estere nell'esempio 1, mentre il procedimento rimane altrimenti uguale a quello descritto all'esempio 1, si ottiene dopo lavorazione un colorante di formula 4



Analogamente al colorante del suddetto esempio 1, questa sostanza colora le fibre di poliestere (PES) (PES 100%), oltre ai tessuti misti PES/cotone (CO) in tonalità brillanti giallo-verdi aventi ottima resistenza, particolarmente resistenza in acqua dopo termofissazione (180°, 30 min).

La tabella 1 nel seguito riporta ulteriori coloranti di formula I, prodotti in maniera analoga a quella delle procedure riportate negli esempi che precedono.

R è sempre R'-O-, R₁ è sempre idrogeno, con l'eccezione degli esempi 41 e 42, in cui è metile.

Tranne nei casi in cui si precisa altrimenti, tutti i radicali alchile e alchilene hanno catena diritta, R₂ è idrogeno e R₃ è metile.

Tutti i coloranti colorano il materiale in fibra poliestere in tonalità gialle con ottima resistenza.

TABELLA 1

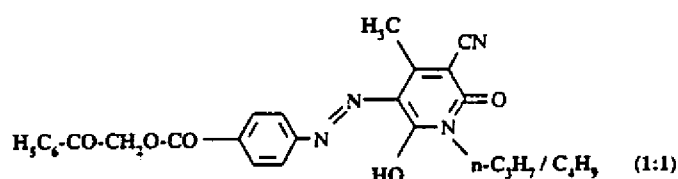
Es. n°	R	R ₄	posizione del gruppo estere	λ_{max} (nm) DMF
4	-CH ₂ C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅	4'-	433
5	idem	-C ₃ H ₇	idem	idem
6	idem	H	idem	idem
7	idem	-C ₅ H ₁₁	idem	idem
8	idem	-C ₆ H ₁₃	idem	idem
9	idem	-(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉	idem	idem
10	idem	-(CH ₂) ₃ OCH(CH ₃) ₂	idem	idem
11	idem	-C ₃ H ₇ /-C ₄ H ₉ (1:1)	3'-	429
12	idem	idem	2'-	427
13	idem	idem	4'-	432
14	-C ₄ H ₈ Cl	-C ₂ H ₅	idem	433
15	idem	-C ₃ H ₇	idem	idem
16	idem	-C ₃ H ₇ /-C ₄ H ₉ (1:1)	idem	idem
17	idem	-C ₆ H ₁₃	idem	idem
18	idem	-(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉	idem	idem
19	idem	-C ₃ H ₇ /-C ₄ H ₉ (1:1)	3'-	430
20	idem	idem	2'-	idem
21	-C ₃ H ₆ Cl	-C ₃ H ₇ /-C ₄ H ₉ (1:1)	4'-	433
22	idem	idem	3'-	430
23	-C ₃ H ₆ -C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉	4'-	433
24	-CH ₂ CH=CH-C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉	idem	idem
25	-C ₂ H ₄ OC ₆ H ₅	-C ₄ H ₉	idem	idem
26	idem	-(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉	idem	idem
27	idem	-C ₃ H ₇ /-C ₄ H ₉ (1:1)	3'-	429
28	-C ₂ H ₄ -C ₆ H ₅	-C ₃ H ₇ /-C ₄ H ₉ (1:1)	4'-	433
29	-CH ₂ CH=CH ₂	-(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉	idem	idem
30	-CH ₂ C≡CH	idem	idem	idem
31	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₆ H ₁₃	idem	idem
32	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉	idem	idem
33	idem	-CH ₂ C ₆ H ₅	idem	idem
34	-C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉	-C ₃ H ₇ /-C ₄ H _{9-n} (1:1)	idem	idem
35	-C ₆ H ₅	idem	idem	idem
36	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₃	idem	idem
37		idem	idem	idem

Es. n°	R	R ₄	posizione del gruppo estere	λ_{max} (nm) DMF
38		idem	idem	idem
39		idem	idem	idem
40		idem	idem	idem
41		idem	idem	432
42	-CH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ Cl	4'-	432
43	idem	-CH ₃	idem	idem
44	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ OC ₃ H ₇	idem	433

ESEMPIO 45

Si mescolano vigorosamente 25,5 parti di acido 4-ammino-benzoico-(1-benzoil)-metil-estere in 30 parti di acido cloridrico 30%, e dopo l'aggiunta di 25 parti di ghiaccio e 25 parti di acqua, si aggiunge una soluzione di 3,8 parti di sodio nitrito in 15 parti di acqua a 5 - 10° nel corso di 30 minuti. La miscela viene agitata per 2 ore a 15-20°, il leggero eccesso di acido nitroso viene decomposto con acido amidosolfonico, e la miscela viene filtrata fino alla limpidezza. La soluzione risultante di sale di diazonio viene poi versata in maniera continua, sotto agitazione, in una miscela di 9,7 parti di N-propil- e 10,3 parti di N-butil-3-ciano-4-metil-piridone-2 in 100 parti di acqua a pH 7,5, mentre la temperatura di accoppiamento viene mantenuta a 15-20° spruzzandovi piccole quantità di ghiaccio. Si maniene un valore di pH > 4 mediante aggiunta di circa 5 parti di sodio acetato. Dopo agitazione per 2 ore, il pH viene portato a 5 con una soluzione di soda caustica 30%, la miscela riscaldata fino a circa 75°, agitata per 1 ora e filtrata. Il pannello giallo ottenuto dalla filtrazione viene lavato in porzioni con acqua tiepida, fino a quando è privo di sale, ed essiccato sotto vuoto a 60°.

Il colorante ottenuto corrisponde alla seguente formula:



e colora i tessuti in fibra poliestere in tonalità brillanti giallo-verdi [$\lambda_{\max} = 433$ (DMF)] con eccellente resistenza, particolarmente eccellente resistenza in acqua dopo termofissazione (180°/30 min).

La Tabella 2 riporta esempi ulteriori di coloranti gialli che possono venir prodotti, per esempio in conformità all'esempio 45. I coloranti corrispondono alla seguente formula

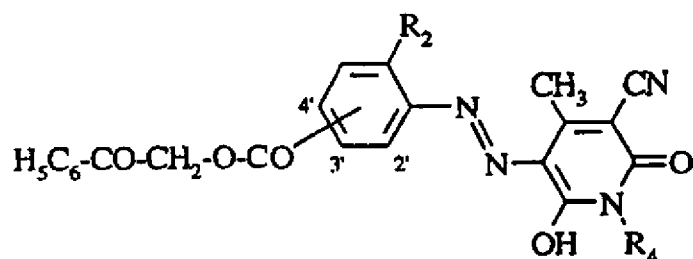


TABELLA 2

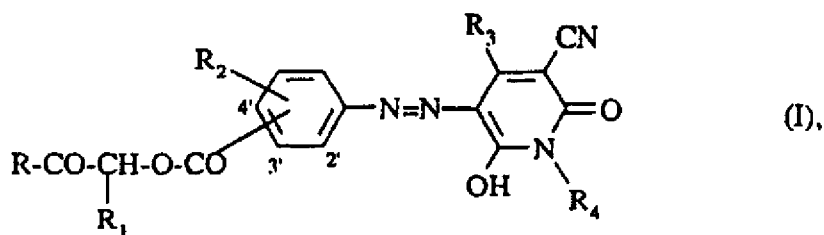
Es. n°	R ₂	R ₄	tonalità	posizione del gruppo estere	$\lambda_{\max}$
46	H	-CH ₃	verde-giallo	4'	433
47	H	-C ₂ H ₅	idem	4'	idem
48	H	-C ₃ H ₇	idem	4'	idem
49	H	-C ₄ H ₉	idem	4'	idem
50	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	idem	4'	idem
51	H	-(CH ₂) ₃ OCH ₃	idem	4'	idem
52	H	-(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉	idem	4'	idem
53	H	-(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅	idem	4'	idem
54	H	-NH ₂	idem	4'	idem
55	H	H	idem	4'	432
56	H	-C ₂ H ₄ OCH ₃	idem	4'	433
57	H	-C ₂ H ₄ OCOCH ₃	idem	4'	idem
58	H	-C ₃ H ₇ /-C ₄ H ₉ (1:1)	idem	4'	idem
59	H	idem	idem	3'	430
60	H	-C ₃ H ₇ /-C ₄ H ₉ (1:1)	idem	2'	428
61	H	-(CH ₂) ₃ OCOCH ₃	idem	4'	433

Esempio di applicazione 1

17,5 parti del colorante secondo l'esempio 1 sotto forma di pannello pressato umido vengono macinati allo stato umido con metodo noto con 32,5 parti di un agente disperdente commerciale basato su solfonati di lignina, e ridotto in polvere. Si aggiungono 1,2 parti di questa preparazione colorante a 2000 parti di acqua demineralizzata a 70°, contenente 40 parti di ammonio solfato; il valore di pH del bagno colorante viene portato a 5 con acido formico 85%. Si pongono 100 parti di tessuto lavato in fibra poliestere in questo bagno colorante, si chiude il contenitore, si scalda fino a 130° nel corso di 20 minuti, e la colorazione continua per altri 40 minuti a questa temperatura. Dopo il raffreddamento, il tessuto in fibra poliestere viene rimosso dal bagno colorante, sciacquato, insaponato e pulito per riduzione con sodio idrosolfito in maniera usuale. Dopo termo-fissaggio (180°, 30 min), si ottiene un pezzo colorato in giallo brillante con ottima resistenza complessiva, particolarmente resistenza alla luce e sublimazione, in particolare eccellente resistenza in acqua. Il colorante degli esempi da 2 a 61 può venir usato in maniera analoga, e si ottengono pezzi colorati in giallo brillanti con ottima resistenza complessiva.

RIVENDICAZIONI DEL BREVETTO

1. Colorante per dispersione monoazo di formula I



in cui

R significa fenile, opzionalmente sostituito, o un gruppo di formula R'-O-,
 R' significa C₃₋₄-alchenile, C₃₋₄-alchinile, fenile o C₁₋₈-alchile con uno o due sostituenti,

R₁ significa idrogeno o C₁₋₂-alchile,

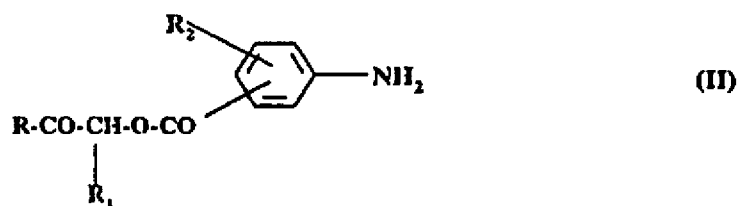
R₂ significa idrogeno o alogeno,

R₃ significa idrogeno o C₁₋₃-alchile, e

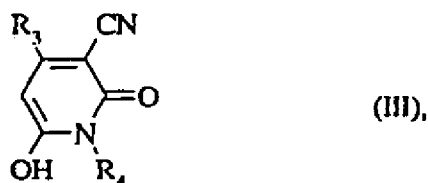
R₄ significa idrogeno, C₁₋₈-alchile lineare o ramificato con opzionalmente un sostituente, o un gruppo ammino con opzionalmente un sostituente,

essendo il colorante privo di gruppi per la solubilizzazione in acqua, e miscele dello stesso.

2. Colorante secondo la rivendicazione 1, in cui R₄ è un radicale C₁₋₆-alchile lineare o ramificato non sostituito.
3. Procedimento per la produzione di coloranti per dispersione monoazo di formula I, secondo la rivendicazione I, caratterizzato dal fatto che un'ammina diazotata di formula II

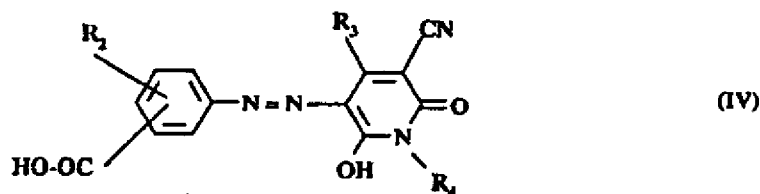


viene accoppiata con un'ammina di formula III



mentre R_1 , R_2 , R_3 e R_4 hanno i significati riportati più sopra alla rivendicazione 1.

4. Procedimento per la produzione di coloranti per dispersione monoazo di formula I, secondo la rivendicazione I, caratterizzato dal fatto che una sostanza di formula IV

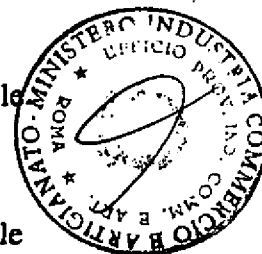


viene fatta condensare con una sostanza di formula V



in cui Hal è un atomo di alogeno e R_1 , R_2 , R_3 e R_4 hanno i significati riportati più sopra alla rivendicazione 1.

5. Impiego del colorante per dispersione monoazo di formula I, o di miscele dello stesso, secondo la rivendicazione 1 o 2, per la tintura o stampa di fibre o fili o materiali prodotti da esse, comprendente materiali organici idrofobi, completamente o parzialmente sintetici.
6. Impiego del colorante per dispersione monoazo di formula I o miscele dello stesso, secondo la rivendicazione 1 o 2, per la stampa a trasferimento termico.
7. Impiego del colorante per dispersione monoazo di formula I o miscele dello stesso, secondo la rivendicazione 1 o 2, in un procedimento di tintura rapida.
8. Materiale tessile colorato con un colorante di formula I o miscele dello stesso, come rivendicato alla rivendicazione 1 o 2.
9. Colorante per dispersione monoazo secondo la rivendicazione 1 o 2, ottenibile mediante un procedimento secondo la rivendicazione 3.
10. Colorante per dispersione monoazo secondo la rivendicazione 1 o 2, ottenibile mediante un procedimento secondo la rivendicazione 4.



CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED