



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101993900320334
Data Deposito	15/09/1993
Data Pubblicazione	15/03/1995

Priorità	P4231143.8
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Priorità	P4300404.0
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	B		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	06	P		

Titolo

COMPOSTI MONOAZOICI, LORO PREPARAZIONE E LORO IMPIEGO COME COLORANTI REATTIVI.

RM 93 A 000621

2

CASO: 150-5640

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Composti monoazoici, loro preparazione e loro impiego come coloranti reattivi".

Inventori: Rainer NUSSER e Roland WALD

SANDOZ A.G., di nazionalità svizzera

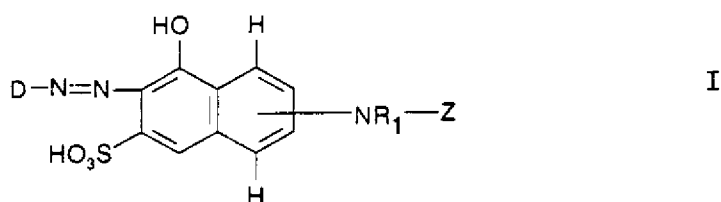
con sede in CH-4002 BASILEA (Svizzera)

Depositata il

al No.

La presente invenzione ha per oggetto composti monoazoici e procedimenti per loro preparazione. Questi composti sono appropriati per l'impiego come coloranti reattivi in un qualsiasi procedimento di tintura o di stampa usuale.

Più in particolare, l'invenzione riguarda i composti di formula I

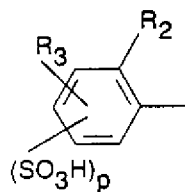


e loro sali, nonché le miscele di questi composti o dei loro sali,

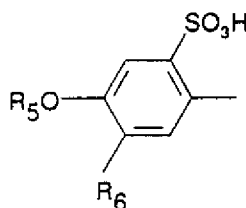
formula in cui

ogni R_1 significa indipendentemente l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1 - C_4 eventualmente sostituito,

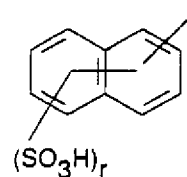
D significa uno dei resti (a) a (f) seguenti



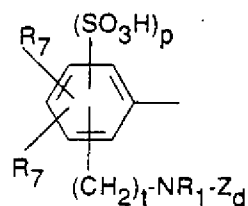
(a)



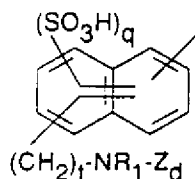
(b)



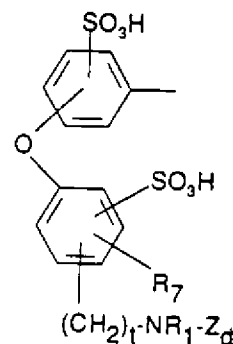
(c)



(d)



(e)



(f)

in cui

R_2 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1 - C_4 o alcossi in C_1 - C_4 ,

R_3 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1 - C_4 , carbossi o $-O-A_1-OR_4$,

A_1 significa un gruppo alchilene in C_2 - C_4 ,

R_4 significa l'idrogeno o un gruppo solfo, alchile in C_1 - C_4 o idrossialchile in C_2 - C_4 ,

R_5 significa un gruppo alchile in C_2 - C_4 ,

R_6 significa l'idrogeno o un gruppo solfo, e

ogni R_7 significa indipendentemente l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1 - C_4 , alcossi in C_1 - C_4 o carbossi,

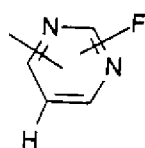
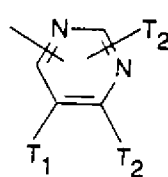
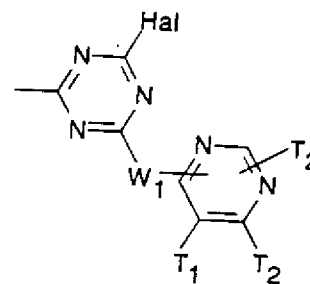
ogni p significa 0, 1 o 2,

q significa 1 o 2,

r significa 1, 2 o 3, e

ogni t significa 0 o 1;

ogni Z e Z_d significa indipendentemnte (z_1) , (z_2) o (z_3) ,

(z₁)(z₂)(z₃)

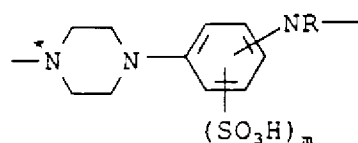
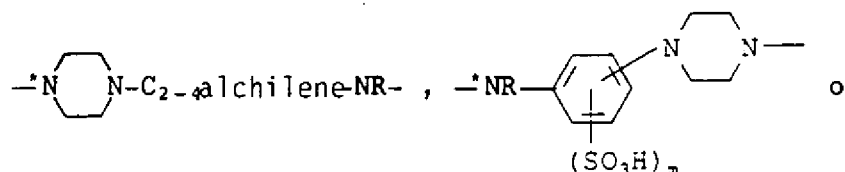
in cui

T_1 significa l'idrogeno, il cloro o un gruppo ciano,

i due T_2 sono identici e significano ciascuno il fluoro o il cloro,

Hal significa il fluoro o il cloro, e

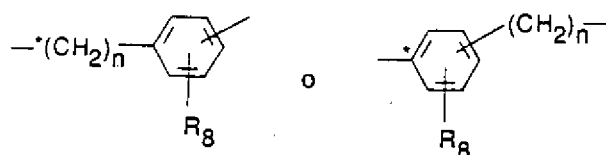
W_1 significa $-NR-B_1-NR-$, $-N$  $N-$, $-^*NR-C_{2-4}$ alchilene- $N-$,



dove

ogni m significa indipendentemente 0 o 1 e l'atomo d'azoto marcato d'un asterisco è legato ad un atomo di carbonio del ciclo triazinico,

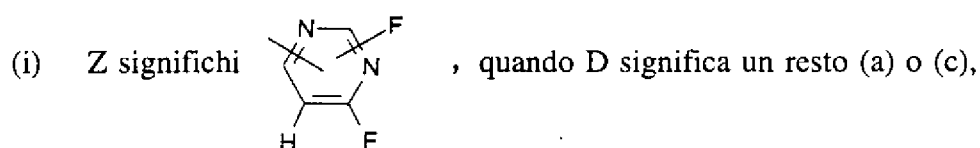
B_1 significa un gruppo alchilene in C_2-C_4 , un gruppo $-(\text{alchilene in } C_2-C_3)-Q-(\text{alchilene in } C_2-C_3)-$ in cui Q significa $-O-$ o $-NR_1-$; un gruppo alchilene in C_3-C_4 monosostituito con un gruppo idrossi, o un gruppo di formula



dove n significa 0 o un numero intero da 1 a 4,

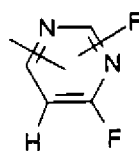
R_8 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , carbossi o solfo, e l'atomo di carbonio marcato d'un asterisco è fissato al gruppo $-NR_1-$ che è legato ad un atomo di carbonio del ciclo triazinico,

con le condizione che



(ii) Z significhi (z_1) o (z_2) quando D significa un resto (b), e

- (iii) quando D significa un resto (d), (e) o (f), ogni Z e Z_d significhi indipendentemente (z₂) o (z₃), ed almeno uno di Z e Z_d significhi



Nella presente domanda, i gruppi alchile, alcossi o alchilene possono essere lineari o ramficati, salvo indicazione contraria. Nei gruppi alchile o alchilene sostituiti con un gruppo idrossi e fissati ad un atomo d'azoto, il gruppo idrossi è preferibilmente fissato su un atomo di carbonio diverso da quello legato direttamente all'atomo d'azoto. Nelle catene alchilene interrotte con Q e fissate ad un atomo d'azoto, Q è preferibilmente fissato ad un atomo di carbonio diverso da quello legato direttamente all'atomo d'azoto.

Quando R₁ significa un gruppo alchile sostituito, si tratta preferibilmente d'un gruppo alchile monosostituito con il cloro o con un gruppo idrossi o ciano.

Ogni R₁ significa preferibilmente R_{1a}, ogni R_{1a} significando indipendentemente l'idrogeno o un gruppo metile, etile o 2-idrossietile; più preferibilmente, ogni R₁ significa R_{1b}, ogni R_{1b} significando indipendentemente l'idrogeno o un gruppo metile. Ogni R₁ significa il più preferibilmente l'idrogeno.

R₂ significa preferibilmente R_{2a}, R_{2a} significando l'idrogeno o un gruppo metile o metossi.

A₁ significa preferibilmente A₁', A₁' significando un gruppo alchilene in C₂-C₃.

R₄ significa preferibilmente R_{4a}, R_{4a} significando l'idrogeno o un gruppo solfo, metile, etile o idrossialchile in C₂-C₃. Più preferibilmente, R₄ significa R_{4b}, R_{4b} significando l'idrogeno o un gruppo solfo o 2-idrossietile.

R₃ significa preferibilmente R_{3a}, R_{3a} significando l'idrogeno o un gruppo metile, carbossi o -O-A₁'-OR_{4a}; più preferibilmente, significa R_{3b}, R_{3b} significando l'idrogeno o un gruppo metile o -O-A₁'-OR_{4b}.

R_5 significa preferibilmente R_{5a} , R_{5a} significando un gruppo alchile in C_2-C_3 ; R_5 significa il più preferibilmente un gruppo etile.

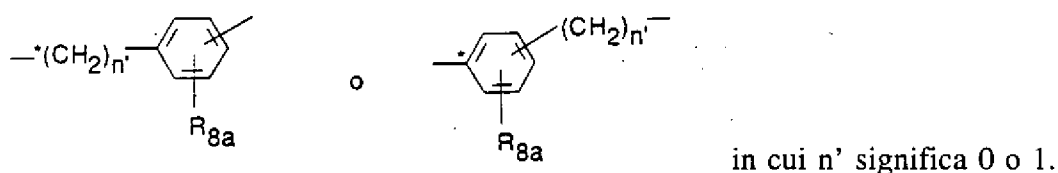
R_6 significa preferibilmente l'idrogeno.

Ogni R_7 significa preferibilmente R_{7a} , ogni R_{7a} significando indipendentemente l'idrogeno o un gruppo metile o metossi.

Hal significa il più preferibilmente il cloro.

R_8 significa preferibilmente R_{8a} , R_{8a} significando l'idrogeno o un gruppo metile, metossi, carbossi o solfo; R_{8a} significa più preferibilmente R_{8b} , R_{8b} significando l'idrogeno o un gruppo solfo.

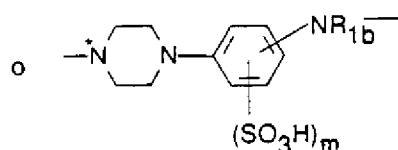
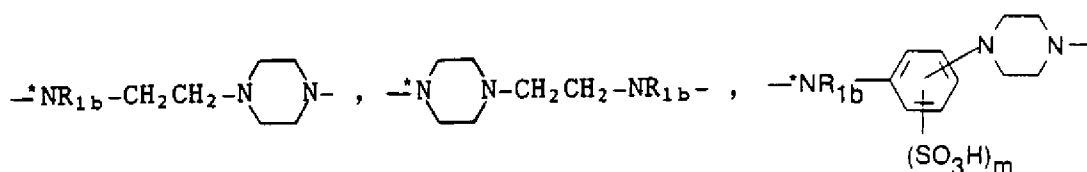
B_1 significa preferibilmente B_{1a} , B_{1a} significando un gruppo alchilene in C_2-C_3 , $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-NR_{1a}-CH_2CH_2-$, un gruppo alchilene in C_3-C_4 monosostituito con un gruppo idrossi, o un gruppo di formula



B_1 significa più preferibilmente B_{1b} , B_{1b} significando un gruppo alchilene in C_2-C_3 , $-CH_2CH_2-NR_{1b}-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(OH)CH_2-$ o $\text{C}_6\text{H}_4-R_{8b}$.

B_1 significa il più preferibilmente B_{1c} , B_{1c} significando $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-*CH_2CH(CH_3)-$ o $-CH_2CH(OH)CH_2-$, in cui l'atomo di carbonio marcato d'un asterisco è legato al gruppo $-NR_1-$ che è fissato ad un atomo di carbonio del ciclo triazinico.

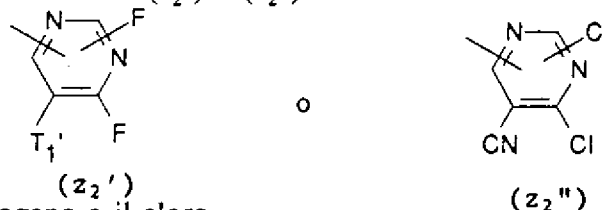
W_1 significa preferibilmente W_{1a} , W_{1a} significando $-NR_{1a}-B_{1a}-NR_{1a}-$, $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-$,



; più preferibilmente significa W_{1b} , W_{1b} significando

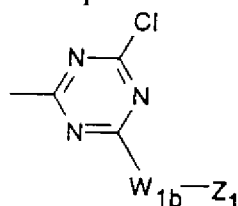
$-NR_{1b}-B_{1b}-NR_{1b}-$ o $-N$  $N-$; W_1 significa il più preferibilmente W_{1c} , W_{1c} significando $-NH-B_{1c}-NH-$.

(z_2) significa preferibilmente (z_2') o (z_2'') di formula



in cui T_1' significa l'idrogeno o il cloro.

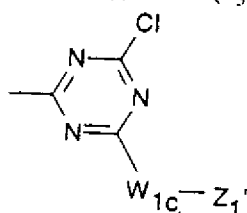
(z_3) significa preferibilmente (z_3') di formula



in cui Z_1 significa un resto (z_2) ;

(z_3')

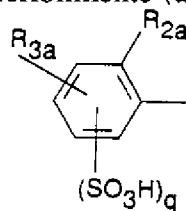
più preferibilmente significa (z_3'') di formula



in cui Z_1' significa un resto (z_2') o (z_2'') .

(z_3'')

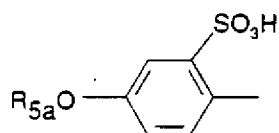
(a) significa preferibilmente (a') di formula



; più preferibilmente, R_{3a} in (a') significa R_{3b} ;

(a')

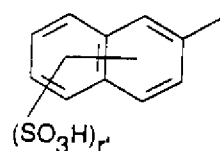
(b) significa preferibilmente (b') di formula



in cui R_{5a} significa il più preferibilmente un gruppo etile;

(b')

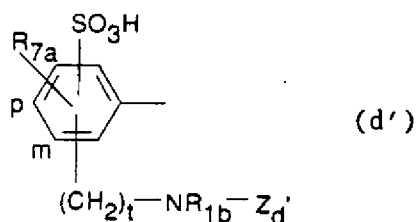
(c) significa preferibilmente (c') di formula



in cui r' significa 2 o 3;

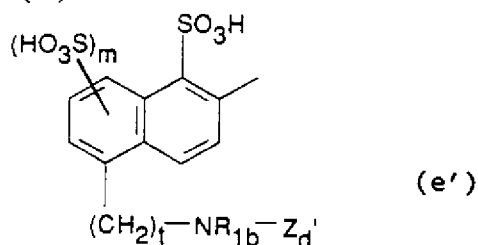
(c')

(d) significa preferibilmente (d') di formula

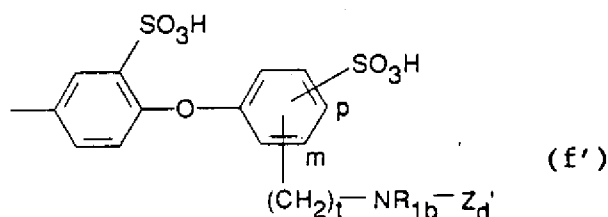


in cui il resto $-(CH_2)_t-NR_{1b}-Z_d'$ si trova in posizione meta o para rispetto al gruppo azo,

(e) significa preferibilmente (e') di formula



e (f) significa preferibilmente (f') di formula



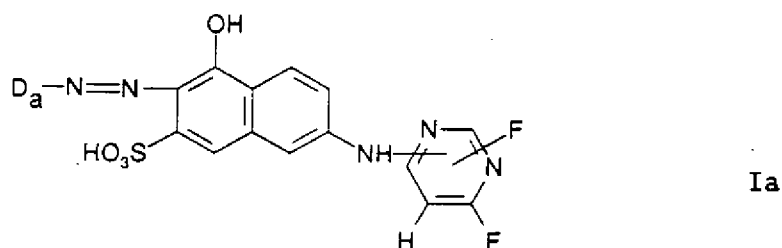
in cui il resto $-(CH_2)_t-NR_{1b}-Z_d'$ si trova in posizione meta o para rispetto ad -O-.

Nei resti (d') a (f') sopra, Z_d' significa un resto (z_2) o (z_3'); nei resti (d'), (e') o (f'),

Z_d' significa il più preferibilmente Z_d'' , Z_d'' significando un resto (z_2'), (z_2'') o (z_3'').

I composti preferiti di formula I corrispondono

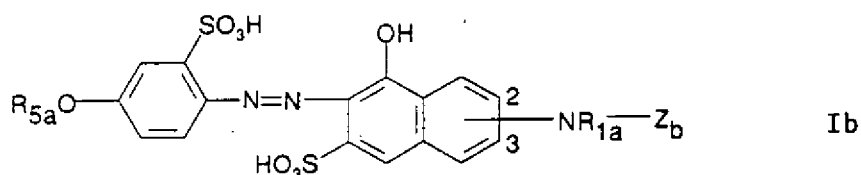
- alla formula Ia



in cui D_a significa un resto (a') o (c'). I composti di formula Ia più preferiti sono quelli in cui

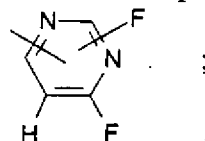
R_{3a} significa R_{3b} in (a');

- alla formula Ib

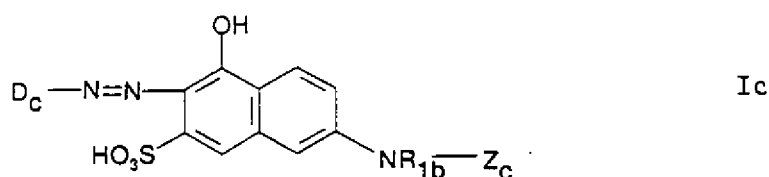


in cui Z_b significa un resto (z_1) o (z_2), ed il resto $-NR_{1a}-Z_b$ è situato in posizione 2 o 3 del ciclo naftile. Più preferiti sono i composti di formula Ib in cui

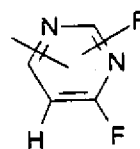
- (1) R_{1a} significa R_{1b} ;
- (2) quelli di (1) in cui R_{1b} significa l'idrogeno;
- (3) R_{5a} significa un gruppo etile;
- (4) quelli da (1) a (3) in cui il resto $-NR_{1a}-Z_b$ si trova nella posizione 3 nel ciclo naftile;
- (5) quelli da (1) a (4) in cui Z_b significa



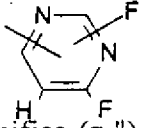
- e alla formula Ic



in cui D_c significa un resto (d'), (e') o (f'), e Z_c significa (z_2) o (z_3'), con la condizione che almeno uno di Z_d' e Z_c significhi



Più preferiti sono i composti di formula Ic in cui

- (1) R_{1b} significa l'idrogeno;
- (2) Z_c significa Z_c' , Z_c' significando un resto (z_2'), (z_2'') o (z_3'');
- (3) Z_d' significa Z_d'' nei resti (d'), (e') ed (f');
- (4) uno di Z_d' e Z_c significa , e l'altro significa un resto (z_3');
- (5) quelli di (4) in cui (z_3') significa (z_3'').

Quando un composto di formula I è sotto forma di sale, il catione dei gruppi solfo e di qualsiasi gruppo carbossi non è determinante e può essere un qualsiasi catione non cromoforo

presente usualmente nei coloranti reattivi, a condizione che i sali corrispondenti siano solubili nell'acqua. Come esempi di tali cationi, si possono citare i cationi di metalli alcalini e il catione ammonio eventualmente sostituito, per esempio i cationi litio, sodio, potassio, ammonio, mono-, di-, tri- e tetra-metilammonio, tri-etilammonio e mono-, di- e tri-etanolammonio.

I cationi preferiti sono i cationi di metalli alcalini e il catione ammonio, il catione sodio essendo particolarmente preferito.

Nei composti di formula I, i cationi dei gruppi solfo e di qualsiasi gruppo carbossi possono essere identici; essi possono ugualmente essere differenti, per esempio essere una miscela di cationi indicati sopra, i composti di formula I presentandosi allora sotto forma di sali misti.

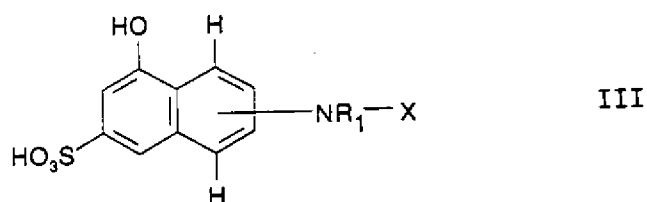
L'invenzione riguarda ugualmente un procedimento per la preparazione dei composti di formula I e delle loro miscele, caratterizzato dal fatto che si fa reagire il sale di diazonio di un'ammina di formula II



II

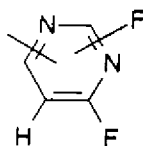
in cui D ha il significato indicato sopra,

con un composto di formula III

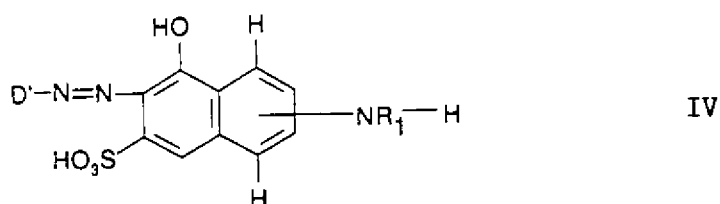


in cui R_1 ha il significato indicato sopra e X significa l'idrogeno o un resto Z, e, quando X significa l'idrogeno, si fa reagire susseguentemente il prodotto di copulazione ottenuto, con un composto di formula Z-Hal in cui Hal significa il fluoro o il cloro.

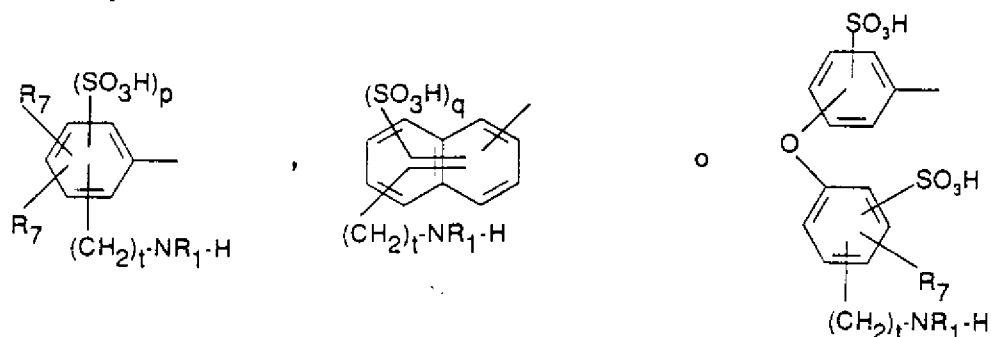
I composti di formula I in cui D significa un resto (d), (e) o (f) e Z e Z_d significano ambedue un resto



possono ugualmente venire preparati facendo reagire 1 mole d'un composto di formula IV



in cui R_1 ha il significato indicato sopra e D' significa un resto di formula



con almeno 2 moli di 2,4,6-trifluoropirimidina.

La diazotazione e la copulazione possono venire effettuate secondo i metodi usuali; la copulazione viene preferibilmente effettuata ad un pH compreso tra 6,5 e 8,5, specialmente tra 7 e 8.

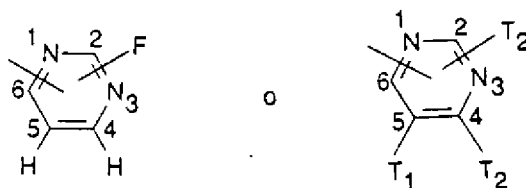
La condensazione d'un gruppo ammino con un composto di formula Z-Hal (compresa la 2,4,6-trifluoropirimidina) viene effettuata appropriatamente ad una temperatura leggermente elevata compresa tra 35 e 60°C, e ad un pH di 4-6.

I composti di formula I possono venire isolati secondo metodi noti, per esempio per salatura usuale con un sale di metallo alcalino, filtrazione ed essiccazione eventualmente sotto vuoto e a temperature leggermente elevate.

A seconda delle condizioni di reazione e di isolamento, si ottiene il composto di formula I sotto forma di acido libero o preferibilmente sotto forma di sale o persino sotto forma d'un sale misto contenente per esempio uno o più dei cationi indicati sopra. Si può trasformare secondo metodi noti l'acido libero in sale o in sale misto o viceversa, o ancora un sale in un altro sale.

Si noterà che ogni gruppo Z o Z_d che è un resto monofluoropirimidinile o un resto (z_2)

che corrispondono alle formule



può presentarsi sotto due forme isomere, l'atomo di fluoro o di cloro potendo essere in posizione 2 o 6.

In generale, si preferisce impiegare questa miscela come è ottenuta senza isolare ciascuno degli isomeri; tuttavia si può, se lo si desidera, separare ciascuno degli isomeri secondo metodi usuali.

I prodotti di partenza di formula II, III e IV ed ugualmente Z-Hal sono noti o possono facilmente venire ottenuti da prodotti di partenza noti secondo metodi noti impiegando reazioni di diazotazione, di copulazione e/o di condensazione usuali.

I composti di formula I e loro miscele possono venire impiegati come coloranti reattivi per la tintura o la stampa dei substrati organici contenenti gruppi idrossi o atomi d'azoto. I substrati preferiti sono le pelli e la materie costituite, in totalità o in parte, da poliammidi naturali o sintetiche e in particolare da cellulosa naturale o rigenerata come il cotone, la viscosa e il rayon fiocco. I substrati particolarmente preferiti sono quelli costituiti da cotone.

La tintura o la stampa viene effettuata secondo metodi usualmente impiegati nel campo dei coloranti reattivi. La tintura con i composti di formula I viene preferibilmente effettuata ad esaurimento a temperature dell'ordine di 30 a 80°C, in particolare a 50-60°C, operando ad un rapporto di bagno di 1:6 a 1:30, preferibilmente ad un rapporto di bagno di 1:10 a 1:20.

I composti dell'invenzione presentano una buona compatibilità con i coloranti reattivi noti; essi possono venire applicati da soli o in combinazione con coloranti reattivi appropriati della stessa categoria aventi proprietà tintoriali analoghe, specialmente per ciò che riguarda le solidità generali e il potere di accumulo sulla fibra. Le tinture ottenute con tali miscele

presentano buone solidità e sono comparabili a quelle ottenute con un colorante unico.

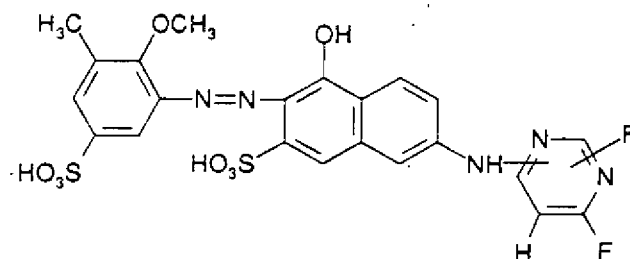
I composti di formula I danno tassi di esaurimento e di fissaggio elevati. Inoltre, il composto non fissato è facilmente eliminato dal substrato per lavaggio. Le tinture e le stampe ottenute con i composti di formula I presentano buone solidità alla luce e ad umido, in particolare al lavaggio, all'acqua, all'acqua di mare e al sudore. Esse sono ugualmente resistenti all'ossidazione, per esempio all'acqua clorata, al candeggio agli ipocloriti, al candeggio ai perossidi ed agli agenti di lavaggio contenenti perborato.

Gli esempi che seguono illustrano la presente invenzione senza limitarne la portata in alcun modo. In questi esempi, tutte le parti e le percentuali s'intendono in peso, salvo indicazione contraria, e tutte le temperature sono indicate in gradi Celsius.

Esempio 1

Si mettono in sospensione in 500 parti di acqua a 25° 47,8 parti di acido 2-ammino-5-idrossinaftalen-7-solfonico e si scioglie il tutto per aggiunta d'una soluzione al 30% di idrossido di sodio. Alla soluzione così ottenuta, si aggiungono 19,4 parti di 2,4,6-trifluoropirimidina. Si mantiene il pH della miscela di reazione a 4,4-4,8 aggiungendo continuamente una soluzione al 20% di carbonato di sodio e si aumenta simultaneamente la temperatura a 40-45°. Si agita finchè la reazione sia completa, controllando di tanto in tanto l'andamento della reazione per cromatografia in strato sottile.

Si versa la sospensione così ottenuta in una sola volta a 0-5° ad una soluzione del sale di diazonio preparata in modo usuale a partire da 43,4 parti di acido 3-ammino-4-metossi-5-metilbenzensolfonico. Si mantiene il pH della miscela di reazione a 7,2-7,5 per aggiunta d'una soluzione al 20% di carbonato di sodio. Dopo che la reazione di copulazione è terminata, si fa precipitare il composto formatosi per salatura con cloruro di sodio, lo si filtra e lo si essicca a 50° sotto pressione ridotta. Il composto corrisponde, sotto forma di acido libero, alla formula



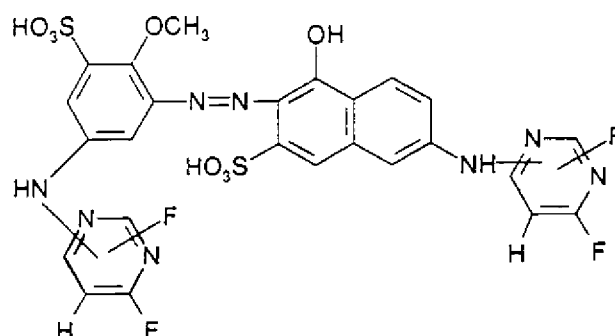
e tinge il cotone in tonalità arancione. Queste tinture su cotone presentano buone solidità alla luce e ad umido e resistono agli agenti ossidanti.

Esempio 2

Si sciolgono in 200 parti di acqua a 25° 28,1 parti di acido 2-acetilammino-5-idrossinaftalen-7-solfonico. A questa soluzione, si aggiunge a 0-5° una soluzione di sale di diazonio preparata in modo usuale a partire da 26,0 parti di acido 1-acetilammino-3-ammino-4-metossibenzen-5-solfonico. Si mantiene il pH della miscela di copulazione a 8,0-8,5 per aggiunta d'una soluzione al 20% di carbonato di sodio. Quando la reazione è terminata, si fa precipitare per salatura il composto azoico così ottenuto aggiungendo cloruro di sodio e lo si filtra per aspirazione.

Si scioglie il residuo di filtrazione umido in 300 parti in volume d'una soluzione al 4% di idrossido di sodio. Si riscalda la soluzione al riflusso a 90-100° finchè la saponificazione dei gruppi acetammido sia completa (deve venire controllata per cromatografia in strato sottile). Si raffredda in seguito la miscela di reazione a 20° e si regola il pH a 4,3-4,8 per aggiunta di acido cloridrico al 30%. Si aggiungono in seguito 26,8 parti di 2,4,6-trifluoropirimidina. Si mantiene il pH della miscela a 4,3-4,8 per aggiunta continua d'una soluzione al 20% di carbonato di sodio e si aumenta la temperatura a 40-45°. Quando la reazione è terminata, si fa precipitare per salatura il composto aggiungendo cloruro di sodio, lo si filtra e lo si essicca a 50° sotto pressione ridotta. Esso corrisponde, sotto forma di acido

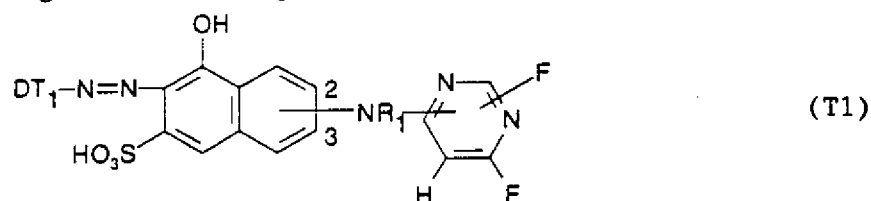
libero, alla formula



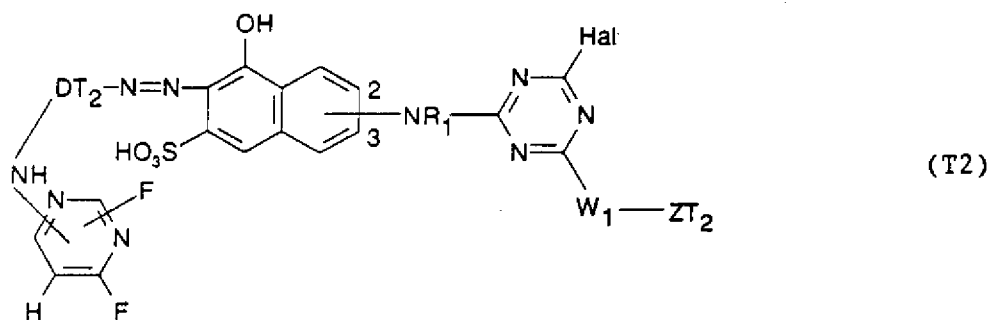
Si ottiene, con questo composto, tinture e stampe su cotone di tonalità scarlatto presentanti eccellenti solidità alla luce e ad umido e resistenti agli agenti ossidanti.

Esempi 3 a 96

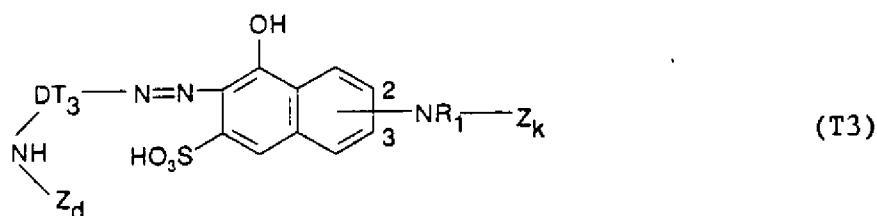
Procedendo in modo analogo al metodo descritto nell'esempio 1 o 2 ed impiegando i prodotti di partenza appropriati, si possono preparare altri composti di formula I elencati nelle tabelle 1 a 4 che seguono. Essi corrispondono alle formule (T1), (T2), (T3) e (T4) seguenti:



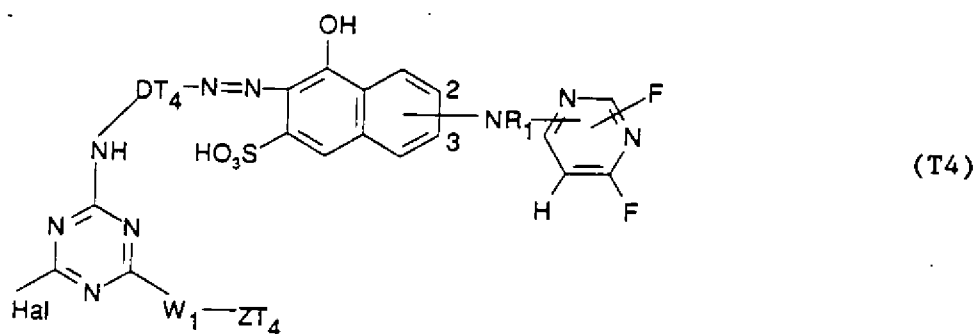
per la tabella 1;



per la tabella 2;



per la tabella 3; e



per la tabella 4

in cui i simboli sono come definiti nelle tabelle 1 a 4.

I composti degli esempi 3 a 96 possono venire applicati su substrati comprendenti cellulosa, in particolare su materie tessili comprendenti cotone, secondo il metodo di tintura ad esaurimento usuale o procedimenti di stampa usuali. Si ottengono tinture e stampe su cotone di tonalità da arancione a scarlatto. Queste tinture e stampe su cotone presentano buone solidità alla luce e ad umido e resistono agli agenti ossidanti.

TABELLA I / Composti di formula (TI)

Esempi 3-27

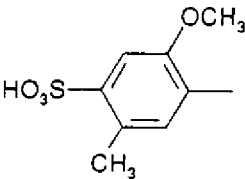
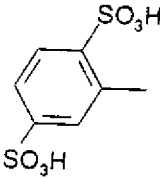
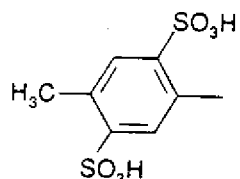
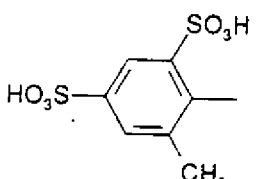
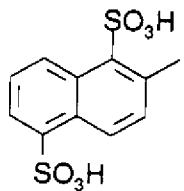
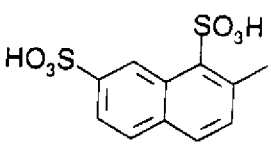
Es.No.	DT ₁	posizione di -NR ₁ -	R ₁
3		3	H
4		3	CH ₃
5		3	H
6	do.	2	H
7		3	H
8	do.	3	CH ₃
9		3	H
10	do.	2	H
11		2	H
12	do.	3	H
13	do.	3	-CH ₂ CH ₃

TABELLA 1 / Continuazione

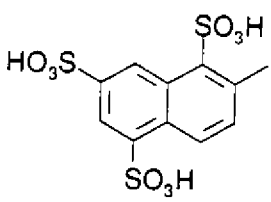
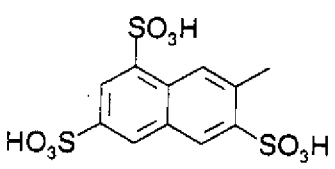
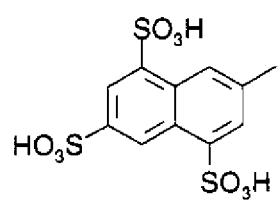
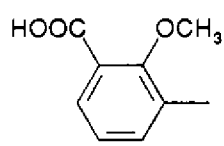
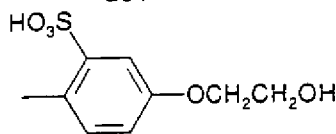
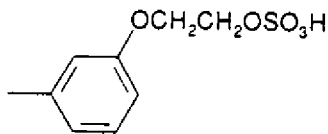
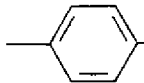
Es.No.	DT ₁	posizione di -NR ₁ -	R ₁
14		3	H
15	do.	2	H
16		3	H
17	do.	3	CH ₃
18		3	do.
19	do.	2	H
20		3	H
21	do.	2	H
22		3	H
23	do.	3	CH ₃
24		3	H
25	do.	3	CH ₃

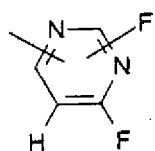
TABELLA 1 / Continuazione

Es.No.	DT ₁	posizione di -NR ₁ -	R ₁
26		3	H
27	do.	2	H

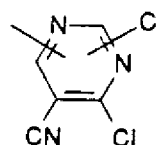
Nelle tabelle 2 a 4 che seguono, si impiegano i simboli seguenti ZT_a, ZT_b e ZT_c per ZT₂,

Z_d e Z_k e per ZT₄ dove

ZT_a significa

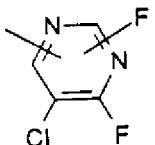


; ZT_b significa



e

ZT_c significa



Inoltre, nella tabella 2 che segue ogni atomo di carbonio marcato d'un asterisco nella colonna sotto DT₂ è legato al gruppo azo nella formula (T2) ed ogni atomo d'azoto marcato d'un asterisco nella colonna sotto -W₁- è legato ad un atomo di carbonio del gruppo triazinico nella formula (T2).

TABELLA 2 / Composti di formula (T2)

Esempi 28-53

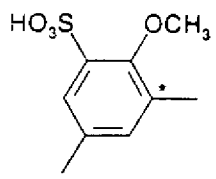
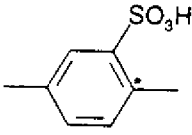
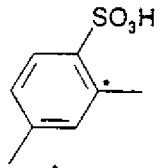
Es.No.	DT ₂	posizione di -NR ₁ -	R ₁	Hal	-W ₁ -	ZT ₂
28		3	H	Cl	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-	ZT _a
29	do.	3	H	F	do.	do.
30	do.	3	H	Cl	do.	ZT _b
31	do.	3	H	Cl	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	ZT _a
32	do.	3	H	Cl	-*NHCH ₂ CH(NHCH ₃)NH-	do.
33	do.	2	H	Cl	do.	ZT _b
34	do.	3	CH ₃	Cl	-*NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)-	ZT _a
35		3	H	Cl	do.	do.
36	do.	3	H	F	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-	do.
37	do.	2	H	Cl	do.	ZT _c
38	do.	3	H	Cl	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	ZT _a
39	do.	3	H	Cl	do.	ZT _b
40	do.	3	H	Cl	-*NHCH ₂ CH(NHCH ₃)NH-	ZT _a
41		3	H	Cl	do.	do.
42	do.	2	CH ₃	Cl	-N(CH ₂) ₆ -	do.
43	do.	3	H	Cl	do.	ZT _b
44	do.	3	H	Cl	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ NH-	ZT _a
45	do.	3	H	Cl	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH-	do.
46	do.	2	H	Cl	do.	ZT _c

TABELLA 3' / Continuazione

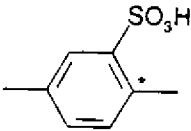
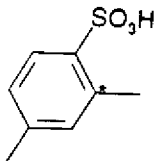
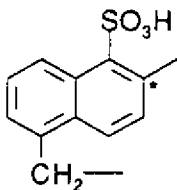
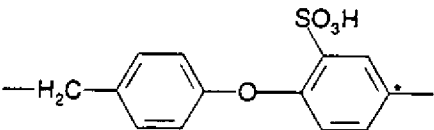
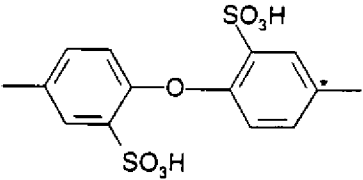
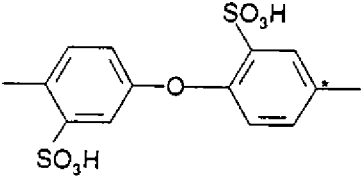
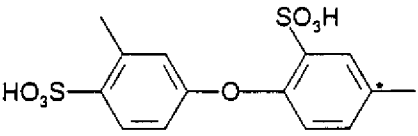
Es.No.	Z _d	DT ₃	posizione di -NR ₁ -	R ₁	Z _k
58	ZT _a		3	H	ZT _a
59	do.	do.	3	CH ₃	do.
60	do.	do.	3	H	ZT _b
61	ZT _b	do.	2	H	ZT _a
62	ZT _a		3	H	do.
63	ZT _b	do.	3	CH ₃	do.
64	ZT _c	do.	2	H	do.
65	ZT _a		3	H	do.
66	do.		2	H	do.
67	do.	do.	3	H	ZT _b
68	ZT _a		3	H	ZT _a
69	ZT _b	do.	3	CH ₃	do.

TABELLA 3./ Continuazione

Es.No.	Z _d	DT ₃	posizione di -NR ₁ -	R ₁	Z _k
70	ZT _a		3	H	ZT _a
71	do.	do.	3	CH ₃	do.
72	do.		2	H	do.
73	do.	do.	3	H	ZT _c

Nella tabella 4 che segue, ogni atomo di carbonio marcato d'un asterisco nella colonna sotto DT₄ è legato al gruppo azo nella formula (T4) ed ogni atomo d'azoto marcato d'un asterisco nella colonna sotto -W₁- è legato ad un atomo di carbonio del ciclo triazinico nella formula (T4).

Tabella 4 / Composti di formula (T4)

Esempi 74-96

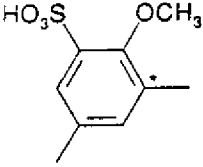
Es.No.	DT ₄	Hal	-W ₁ -	ZT ₄	posizione di -NR ₁ -	R ₁
74		Cl	$\text{--}^*\text{NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHNH}}\text{--}$	ZT _a	3	H
75	do.	Cl	do.	ZT _b	2	H
76	do.	Cl	$\text{--NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2}\text{NH--}$	ZT _a	3	CH ₃
77	do.	Cl	$\text{--}^*\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{N--}}$	do.	3	H

TABELLA 4 / Continuazione

Es.No. DT₄ Hal -W₁- ZT₄ posizione di -NR₁- R₁

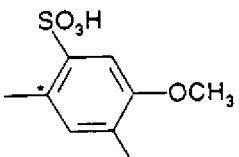
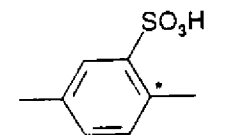
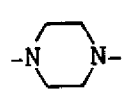
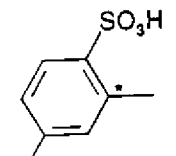
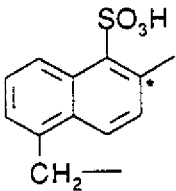
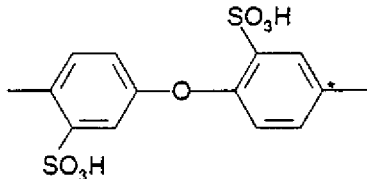
78		Cl	$\text{--}^*\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N--}$ CH ₃	ZT _a	3	CH ₃
79	do.	F	do.	ZT _c	3	H
80		Cl	$\text{--NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH--}$	ZT _a	3	H
81	do.	Cl	do.	ZT _b	2	H
82	do.	Cl		ZT _c	3	H
83	do.	Cl	do.	ZT _a	3	H
84	do.	Cl	$\text{--}^*\text{NHCH}_2\text{CHNH--}$ CH ₃	do.	3	H
85	do.	F	do.	do.	3	H
86	do.	Cl	$\text{--NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH--}$ OH	do.	3	H
87	do.	Cl	do.	ZT _b	3	H
88		Cl	$\text{--NHCH}_2\text{CHCH}_2\text{NH--}$ OH	ZT _a	3	H
89	do.	Cl	$\text{--}^*\text{NHCH}_2\text{CHNH--}$ CH ₃	do.	3	CH ₃
90	do.	Cl	do.	do.	2	H
91	do.	Cl	$\text{--}^*\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N--}$ CH ₃	ZT _c	3	H
92	do.	Cl	do.	ZT _b	2	H

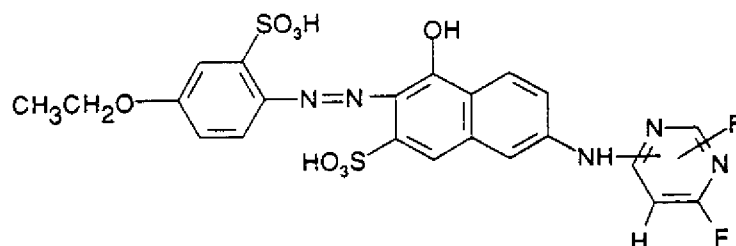
TABELLA 4 / Continuazione

Es.No.	DT ₄	Hal	-W ₁ -	ZT ₄	posizione di -NR ₁ -	R ₁
93		Cl	$\text{—}^*\text{NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHNH}}\text{—}$	ZT _a	3	H
94	do.	Cl	$\text{—NHCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2\text{NH}}\text{—}$	ZT _b	3	H
95		Cl	do.	ZT _a	3	H
96	do.	Cl	$\text{—}^*\text{NHCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHNH}}\text{—}$	ZT _c	2	H

Esempio 97

Secondo il metodo descritto nel primo stadio dell'esempio 1, si fanno reagire 47,8 parti di acido 2-ammino-5-idrossinaftalen-7-solfonico con 19,4 parti di 2,4,6-trifluoropirimidina.

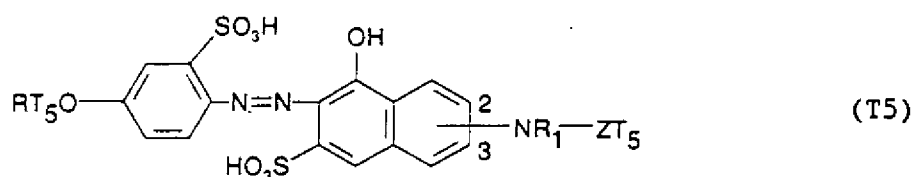
Si aggiunge in una sola volta a 0-5° la sospensione così ottenuta ad una soluzione di sale di diazonio preparata in modo usuale a partire da 43,4 parti di acido 2-ammino-5-etossibenzen-solfonico. Si mantiene il pH della miscela di reazione a 7,0-7,5 per aggiunta d'una soluzione al 15% di carbonato di sodio. Quando la copulazione è terminata, si fa precipitare per salatura il colorante risultante per aggiunta di cloruro di sodio, lo si filtra e lo si essicca a 50° sotto pressione ridotta. Il composto corrisponde, sotto forma di acido libero, alla formula



e tinge il cotone in una tonalità rosso-scarlatto. Queste tinture su cotone presentano buone solidità alla luce e ad umido e resistono agli agenti ossidanti.

Esempi 98 a 108

Procedendo in modo analogo al metodo descritto nell'esempio 97 ed impiegando i prodotti di partenza appropriati, si possono preparare altri composti di formula I elencati nella tabella 5 che segue. Essi corrispondono alla formula (T5)



in cui i simboli sono definiti nella tabella 5.

Nella tabella 5, oltre a ZT_a definito sopra, si impiegano i simboli ZT_d e ZT_e seguenti:



I composti degli esempi 98 a 108 possono venire applicati su substrati comprendenti cellulosa, in particolare su materie tessili comprendenti cotone, secondo il metodo di tintura ad esaurimento usuale o procedimenti di stampa usuali, ottenendo tinture o stampe in tonalità da arancione a scarlatto. Queste tinture e stampe su cotone presentano buone solidità alla luce e ad umido e resistono agli agenti ossidanti.

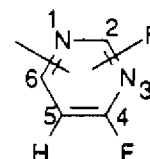
Tabella 5 / Composti di formula (T5)

Esempi 98 a 108

Es. No.	RT ₅	R ₁	posizione di -NR ₁ -	ZT ₅
98	-CH ₂ CH ₃	CH ₃	3	ZT _a
99	do.	H	2	do.
100	do.	H	3	ZT _d
101	do.	CH ₃	2	ZT _a
102	do.	do.	3	ZT _d
103	do.	H	3	ZT _e
104	-CH ₂ CH ₂ OH	H	2	ZT _a
105	-CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	CH ₃	3	do.
106	do.	H	2	do.
107	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	H	3	do.
108	do.	H	2	do.

Procedendo come descritto nell'esempio 1, 2 o 97, si ottengono i composti degli esempi 1-108 sotto forma di sali di sodio. Cambiando le condizioni di reazione o di isolamento o impiegando altri metodi noti, è possibile preparare i composti sotto forma di acidi liberi o sotto forma di altri sali o di sali misti che contengono uno o più dei cationi indicati nella descrizione.

Come già menzionato nella descrizione, i composti esemplificati (e gli acidi liberi e altri sali corrispondenti) contengono due composti isomeri a causa del resto



un composto in cui l'atomo di fluoro flottante sul ciclo pirimidina è in posizione 2, e il composto corrispondente in cui l'atomo di fluoro è in posizione 6. In modo analogo, i resti ZT_b, ZT_c e ZT_e sono ugualmente presenti sotto due forme isomere con riguardo all'atomo di cloro o di fluoro. Le miscele di isomeri ottenuto possono venire impiegate in procedimenti di tintura o di stampat usuali, senza che sia necessario separare gli isomeri individuali.

Esempio di applicazione A

Si sciolgono 0,3 parti del composto dell'esempio 1 in 100 parti di acqua demineralizzata e si aggiungono 8 parti di solfato di sodio calcinato. Si riscalda il bagno di tintura a 50° e vi si introducono 10 parti d'un tessuto di cotone candeggiato. Dopo 30 minuti a 50°, si aggiungono al bagno di tintura 0,4 parti di carbonato di sodio calcinato. Durante l'aggiunta del carbonato di sodio, si mantiene la temperatura a 50°. Si riscalda in seguito il bagno a 60° e si prosegue la tintura per ancora 1 ora a 60°.

Il tessuto tinto viene in seguito sciacquato con acqua fredda per 3 minuti e in seguito con acqua calda per 3 minuti. Si lava il tessuto all'ebollizione per 15 minuti in 500 parti di acqua demineralizzata in presenza di 0,25 di sapone di Marsiglia. Dopo sciacquatura con acqua calda per 3 minuti e centrifugazione, si asciuga il tessuto in una stufa a circa 70°. Si ottiene sul cotone una tintura arancione intensa presentante buone solidità, in particolare solidità elevate alla luce e ad umido, e che resistono agli agenti ossidanti.

Esempio di applicazione B

Ad un bagno costituito da 100 parti di acqua demineralizzata e da 5 parti di solfato di sodio calcinato, si aggiungono 10 parti d'un tessuto di cotone candeggiato. Si riscalda il bagno a 50° nello spazio di 10 minuti e si aggiungono 0,5 parti del composto dell'esempio 1. Dopo altri 30 minuti a 50°, si aggiunge 1 parte di carbonato di sodio calcinato. Si riscalda in seguito il bagno di tintura a 60° e si prosegue la tintura a 60° per ancora 45 minuti.

Si sciacqua il tessuto tinto con acqua fredda e in seguito con acqua calda e si lava all'ebollizione secondo il metodo indicato nell'esempio di applicazione A. Dopo sciacquatura e asciugamento, si ottiene sul cotone una tintura arancione intensa presentante solidità identiche a quelle indicate nell'esempio di applicazione A.

Si possono ugualmente impiegare i composti degli esempi 2 a 108 o loro miscele per tingere il cotone secondo il metodo descritto nell'esempio di applicazione A o B. Le tinte

così ottenute sul cotone sono d'una tonalità da arancione a scarlatto e presentano buone solidità.

Esempio di applicazione C

Secondo i metodi usuali di stampa, si applica su un tessuto di cotone una pasta da stampa contenente, per 1000 parti,

40 parti del composto dell'esempio 1

100 parti di urea

350 parti di acqua

500 parti d'un addensante a base di alginato di sodio al 4%, e

10 parti di bicarbonato di sodio.

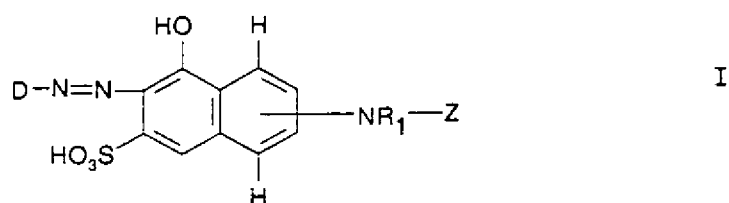
Si asciuga il tessuto stampato e si fissa la stampa con vapore a 102-104° per 4-8 minuti.

Si sciacqua in seguito il tessuto con acqua fredda e con acqua calda, lo si lava all'ebollizione (secondo il metodo descritto nell'esempio di applicazione A) e lo si asciuga. Si ottiene così una stampa arancione presentante buone solidità generali.

Si possono ugualmente impiegare i composti degli esempi 2 a 108 o loro miscele per stampare il cotone secondo il metodo indicato nell'esempio di applicazione C. Tutte le stampe ottenute sono d'un colore da arancione a scarlatto e presentano buone solidità.

Rivendicazioni

1) I composti di formula I

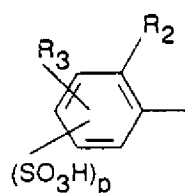


e loro sali, nonchè le miscele di questi composti o dei loro sali,

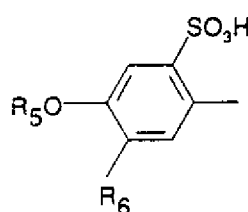
formula in cui

ogni R_1 significa indipendentemente l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 eventualmente sostituito,

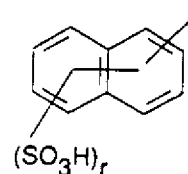
D significa uno dei resti (a) a (f) seguenti



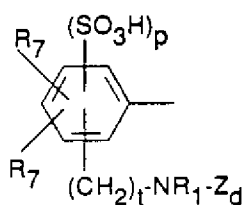
(a)



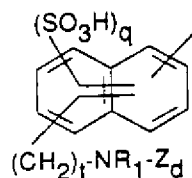
(b)



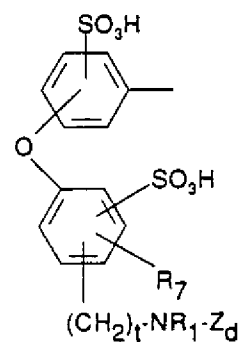
(c)



(d)



(e)



(f)

in cui

R_2 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 o alcossi in C_1-C_4 ,

R_3 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , carbossi o $-O-A_1-OR_4$,

A_1 significa un gruppo alchilene in C_2-C_4 ,

R_4 significa l'idrogeno o un gruppo solfo, alchile in C_1-C_4 o idrossialchile in

C_2-C_4 ,

R_5 significa un gruppo alchile in C_2-C_4 ,

R_6 significa l'idrogeno o un gruppo solfo, e

ogni R_7 significa indipendentemente l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 o carbossi,

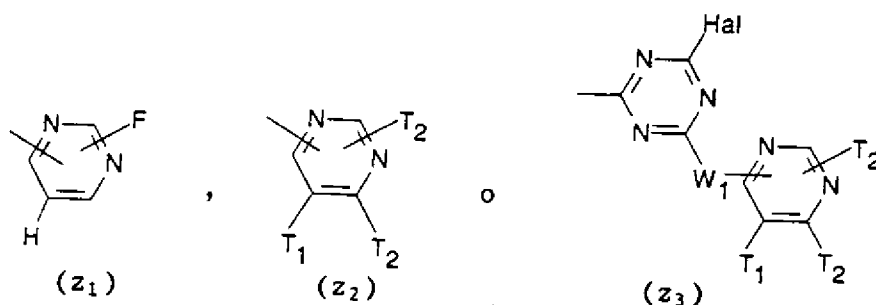
ogni p significa 0, 1 o 2,

q significa 1 o 2,

r significa 1, 2 o 3, e

ogni t significa 0 o 1;

ogni Z e Z_d significa indipendentemente (z_1) , (z_2) o (z_3) ,

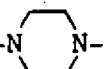
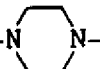


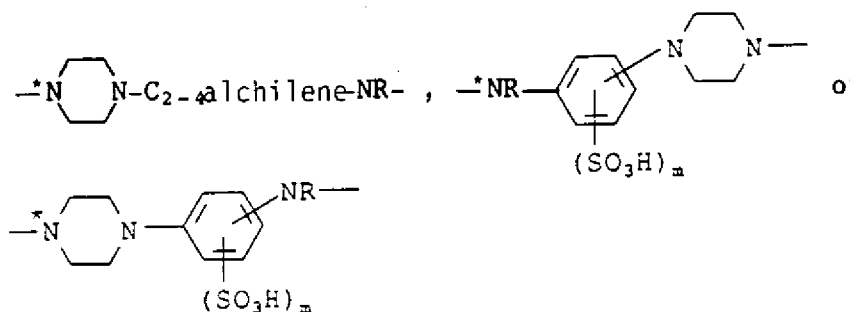
in cui

T_1 significa l'idrogeno, il cloro o un gruppo ciano,

i due T_2 sono identici e significano ciascuno il fluoro o il cloro,

Hal significa il fluoro o il cloro, e

W_1 significa $-NR-B_1-NR-$, $-N$  $N-$, $-^*NR-C_{2-4}$ alchilene $-N$  $N-$,

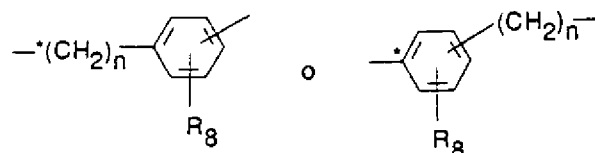


dove

ogni m significa indipendentemente 0 o 1 e l'atomo d'azoto marcato d'un asterisco è

legato ad un atomo di carbonio del ciclo triazinico,

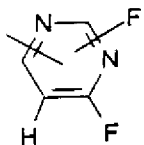
B_1 significa un gruppo alchilene in C_2-C_4 , un gruppo $-(\text{alchilene in } C_2-C_3)-Q-(\text{alchilene } C_2-C_3)-$ in cui Q significa $-O-$ o $-NR_1-$; un gruppo alchilene in C_3-C_4 monosostituito con un gruppo idrossi, o un gruppo di formula

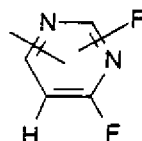


dove n significa 0 o un numero intero da 1 a 4,

R_8 significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 , alcossi in C_1-C_4 , carbossi o solfo, e l'atomo di carbonio marcato d'un asterisco è fissato al gruppo $-NR_1-$ che è legato ad un atomo di carbonio del ciclo triazinico,

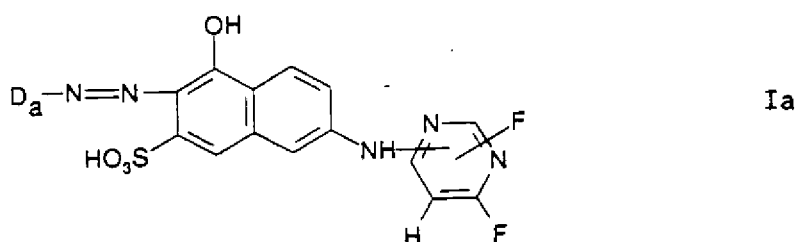
con le condizione che

- (i) Z significhi  quando D significa un resto (a) o (c),
- (ii) Z significhi (z_1) o (z_2) quando D significa un resto (b), e
- (iii) quando D significa un resto (d), (e) o (f), ogni Z e Z_d significhi indipendentemente (z_2) o (z_3) ed almeno uno di Z e Z_d significhi



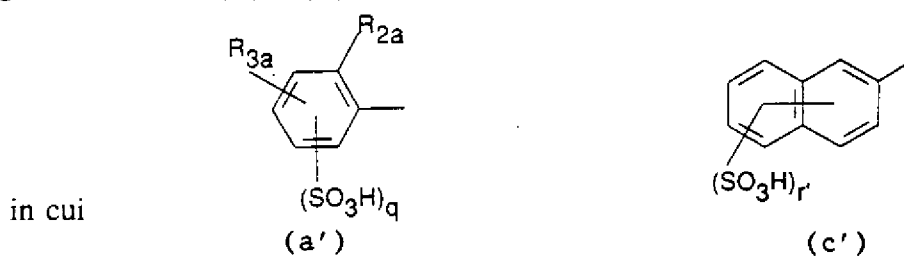
2) Un composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che ogni R_1 significa indipendentemente l'idrogeno o un gruppo metile, etile o 2-idrossietile.

3) Un composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che corrisponde alla formula Ia



in cui

D_a significa un resto (a') o (c')



R_{2a} significa l'idrogeno o un gruppo metile o metossi,

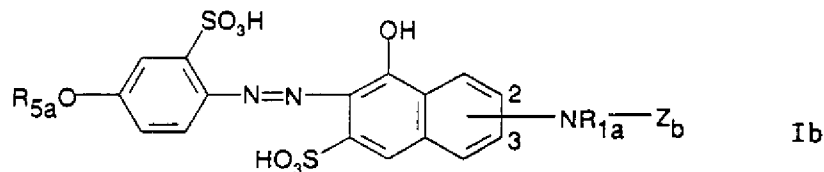
R_{3a} significa l'idrogeno o un gruppo metile, carbossi o $-O-A_1'-OR_{4a}$.

in cui A_1' significa un gruppo alchilene in C_2-C_3 e R_{4a} significa l'idrogeno o un gruppo solfo, metile, etile o idrossialchile in C_2-C_3 ,

q significa 1 o 2, e

r' significa 2 o 3.

4) Un composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che corrisponde alla formula Ib



in cui

R_{1a} significa l'idrogeno o un gruppo metile, etile o 2-idrossietile,

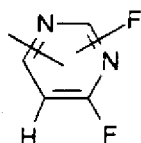
R_{5a} significa un gruppo alchile in C_2-C_3 ,

Z_b significa un resto (z_1) o (z_2) come definito nella rivendicazione 1,

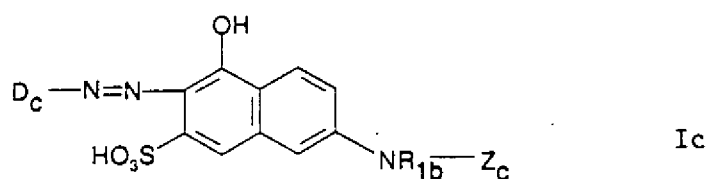
e il resto $-NR_{1a}-Z_b$ è in posizione 2 o 3 nel ciclo naftile.

5) Un composto secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che R_{1a} significa l'idrogeno o un gruppo metile, R_{5a} significa un gruppo etile e il resto $-NR_{1a}-Z_b$ è in posizione 3 nel ciclo naftile.

6) Un composto secondo la rivendicazione 4 o 5, caratterizzato dal fatto che Z_b significa

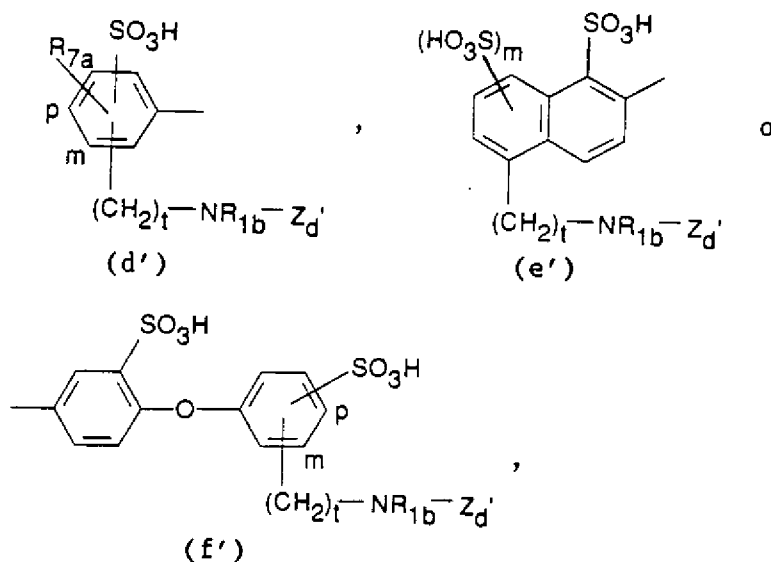


7) Un composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che corrisponde alla formula Ic



in cui

D_c significa un resto (d'), (e') o (f')



in cui

R_{7a} significa l'idrogeno o un gruppo metile o metossi,

m significa 0 o 1,

t significa 0 o 1,

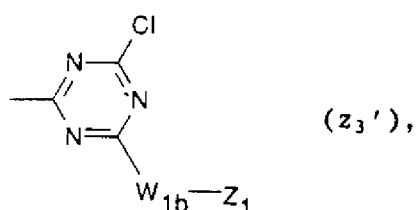
e il resto $-(CH_2)_t-NR_{1b}-Z_d'$ in (d') è in posizione meta o para al gruppo azo e in (f')

è in posizione meta o para al gruppo -O-;

ogni R_{1b} significa indipendentemente l'idrogeno o un gruppo metile,

ogni Z_c e Z_d' significa indipendentemente un resto (z_2) come definito nella rivendicazione 1

o un resto (z_3') di formula



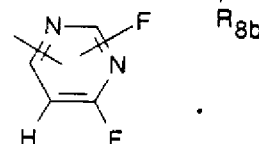
in cui

Z₁ significa un resto (z₂), e

W_{1b} significa -NR_{1b}-B_{1b}-NR_{1b}- o , in cui B_{1b} significa un gruppo alchilene in

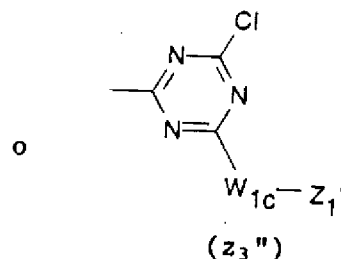
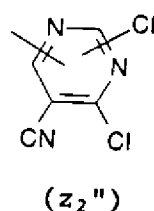
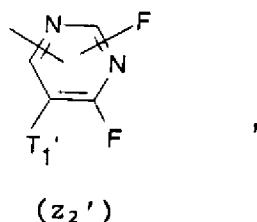
C₂-C₃, -CH₂CH₂NR_{1b}-CH₂CH₂-, -CH₂CH(OH)CH₂- o e R_{8b} significa l'idrogeno o un gruppo solfo,

con la condizione che almeno uno di Z_c e Z_d' significhi



8) Un composto secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che R_{1b} significa l'idrogeno.

9) Un composto secondo la rivendicazione 7 o 8, caratterizzato dal fatto che Z_c significa Z_c' e Z_d' in (d'), (e') e (f') significa Z_d'', dove ogni Z_c' e Z_d' significa un resto (z₂'), (z₂'') o (z₃'')



in cui

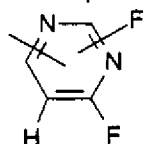
T₁' significa l'idrogeno o il cloro,

W_{1c} significa -NH-B_{1c}-NH- in cui B_{1c} significa -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-,

-*CH₂CH(CH₃)- o -CH₂CH(OH)CH₂-, in cui l'atomo di carbonio marcato con un asterisco è legato al gruppo -NR₁- che è fissato ad un atomo di carbonio del ciclo triazinico, e

Z₁' significa un resto (z₂') o (z₂'').

10) Un composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 7 a 9, caratterizzato dal fatto che uno di Z_c e Z_d' significa



, e l'altro significa un resto (z₃') definito nella

rivendicazione 7.

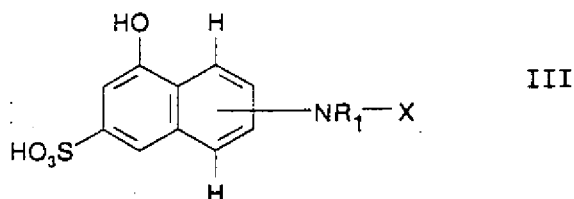
11) Un composto secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che (z_3') significa un resto (z_3'') definito nella rivendicazione 9.

12) Un procedimento per la preparazione dei composti di formula I o delle miscele di questi composti, caratterizzato dal fatto che si fa reagire il sale di diazonio di un'ammina di formula II



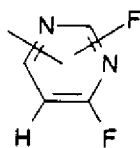
in cui D è come definito nella rivendicazione 1,

con un composto di formula III

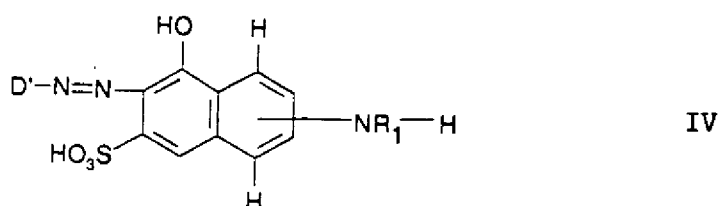


in cui R_1 è come definito nella rivendicazione 1 e X significa l'idrogeno o un resto Z definito nella rivendicazione 1, e, quando X significa l'idrogeno, si fa reagire in seguito il prodotto di copulazione ottenuto, con un composto di formula Z-Hal in cui Hal significa il fluoro o il cloro.

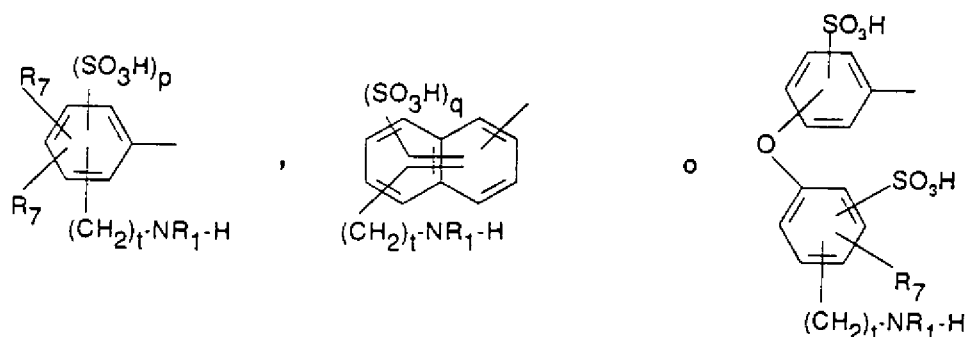
13) Un procedimento per la preparazione dei composti di formula I in cui D significa un resto (d), (e) o (f) come definito nella rivendicazione 1, e Z e Z_d significano ambedue



caratterizzato dal fatto che si fa reagire 1 mole d'un composto di formula IV



in cui R_1 è come definito nella rivendicazione 1, e D' significa un resto



in cui ogni R_7 , p , q ed t è come definito nella rivendicazione 1,

con almeno 2 moli di 2,4,6-trifluoropirimidina.

14) L'impiego dei composti specificati in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 11, e delle miscele di questi composti, come coloranti reattivi per la tintura o la stampa dei substrati organici contenenti gruppi idrossi o atomi d'azoto.

15) L'impiego secondo la rivendicazione 14, caratterizzato dal fatto che il substrato è una materia fibrosa comprendente cellulosa naturale o rigenerata.

16) I substrati organici contenenti gruppi idrossi o atomi d'azoto, caratterizzati dal fatto che sono stati tinti o stampati con un composto come specificato in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 11, o una miscela di tali composti.

17) La materia fibrosa comprendente cellulosa naturale o rigenerata, caratterizzata dal fatto che è stata tinta o stampata con un composto come specificato in una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 11, o una miscela di tali composti.



SANDOZ A.G.