



CONFEDERAZIONE SVIZZERA

UFFICIO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

⑪ CH 650 269 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 09 B 67/42
C 10 L 1/22**Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein**

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

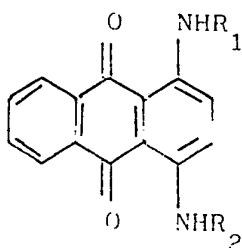
⑫ **FASCICOLO DEL BREVETTO** A5

⑫① Numero della domanda: 3919/80

⑫② Data di deposito: 20.05.1980

⑫③ Priorità: 23.05.1979 IT 22909/79

⑫④ Brevetto rilasciato il: 15.07.1985

⑫⑤ Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 15.07.1985⑦③ Titolare/Titolari:
Aziende Colori Nazionali Affini ACNA S.p.A.,
Milano (IT)⑦② Inventore/Inventori:
Marangelli, Ugo, Saronno/Varese (IT)
Ciocci, Giancarlo, Saronno/Varese (IT)
Papa, Sisto Sergio, Milano (IT)⑦④ Mandatario:
William Blanc & Cie conseils en propriété
industrielle S.A., Lausanne⑤④ **Processo per preparare soluzioni coloranti concentrate di tono blu a base di miscele di 1,4-dialchil-ammino-antrachinoni per la colorazione di prodotti petroliferi.**⑤⑦ Processo di preparazione di soluzioni coloranti di
tono blu per prodotti petroliferi, contenenti dal 50
al 60% di composti di formula:

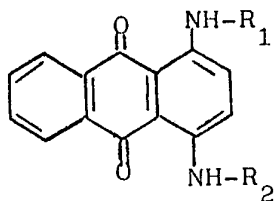
dove:

R₁ e R₂, eguali o diversi, sono alchili C₄-C₈ lineari o ramificati;

e solventi tipo metilnaftalene, nonilfenolo, xilolo etc. Tali miscele di composti antrachinonici vengono ottenuti facendo reagire leuchochinizarina e chinizarina con miscele di 3-4 amine alifatiche aventi 8, 6, 5, 4 atomi di C.

RIVENDICAZIONI

1. Processo di preparazione di soluzioni coloranti di tono blu per distillati liquidi del petrolio contenenti dal 50% al 60% in peso di composti antrachinonici di formula generale:



dove R_1 e R_2 , uguali o diversi fra loro, rappresentano dei radicali alchilici, lineari o ramificati, aventi da 4 a 8 atomi di carbonio, in una fase diluente organica, caratterizzato dal fatto che si fa reagire leuco-chinizarina con miscele contenenti almeno 2 amine alifatiche aventi la costituzione e nelle proporzioni molari sotto riportate:

— amine alifatiche a 7 e/o 8 atomi di carbonio: 0,35-0,50 moli

— amine alifatiche a 4 atomi di carbonio: 0,25-0,1 moli.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, dove le amine alifatiche comprendono inoltre e nelle proporzioni molari sotto riportate:

— amine alifatiche a 6 atomi di carbonio: 0-0,40 moli,

— amine alifatiche a 5 atomi di carbonio: 0,40-0 moli.

3. Processo secondo una delle rivendicazioni 1 o 2, caratterizzato dal fatto che la leucochinizarina viene impiegata in miscela con chinizarina.

4. Processo secondo una delle rivendicazioni 1 a 3, ottenute facendo reagire leuco-chinizarina, eventualmente in miscela con chinizarina, con miscele contenenti da 3 a 4 amine alifatiche aventi la costituzione e nelle proporzioni molari sotto riportate:

— amine alifatiche contenenti 8 atomi di carbonio: 0,45 moli

— amine alifatiche contenenti 5 e/o 6 atomi di carbonio: 0,35 moli

— amine alifatiche contenenti 4 atomi di carbonio: 0,20 moli.

5. Processo di preparazione di soluzioni di coloranti secondo una delle rivendicazioni 1 a 4, caratterizzate dal fatto che la fase diluente organica è costituita da uno o più solventi scelti nel gruppo formato da alfa- e beta-metil-naftalina, para-nonilfenolo, xilolo e toluolo e loro miscele.

6. Soluzioni coloranti preparate secondo il processo della rivendicazione 4, caratterizzate dal fatto di impiegare la seguente miscela di amine alifatiche:

— 2-etil-esilamina

— n-esilamina e/o 3-metil-butilamina

— n-butilamina.

7. Prodotti petroliferi quando colorati con soluzioni coloranti preparate secondo il processo delle rivendicazioni 1 a 5.

La presente invenzione si riferisce a un processo per preparare soluzioni concentrate in solventi organici contenenti speciali miscele di coloranti a base di 1,4-dialchil-amino-antrachinoni destinate alla colorazione di idrocarburi che si ottengono per distillazione del petrolio greggio, quali, ad esempio, benzina, kerosene e gasolio, alle soluzioni preparate secondo detto processo, nonché al loro impiego.

La colorazione dei solventi e dei prodotti petroliferi viene eseguita per identificare le varie frazioni del distillato e per creare delle difficoltà alle adulterazioni e all'impiego di miscele non consentite dalla legge.

Per le applicazioni vi sono dei capitolati che regolano la colorazione, la concentrazione e la composizione del colorante o dei coloranti idonei per tale impiego.

È fondamentale che il materiale colorante abbia un elevato potere tintoriale.

Infatti più alto è il potere tintoriale e minore è la quantità di materiale colorante da impiegarsi con minor pericolo di eventuali depositi durante lo stoccaggio e di residui dello stesso nei motori.

Il materiale colorante per poter essere impiegato nella colorazione di carburanti deve soddisfare a molteplici requisiti:

1) possedere elevato potere colorante

2) avere sufficiente solubilità nei carburanti con o senza piombo-tetraetile

3) avere un alto grado di diffusione

4) contenere poco o nessun prodotto insolubile in carburanti

5) lasciare il minimo deposito di scorie nei motori

6) avere una adeguata solidità alla luce durante lo stoccaggio

7) essere compatibile con additivi e non creare difficoltà nella combustione

8) non essere estraibile dal carburante mediante trattamenti con acqua, soluzioni acide e basiche

9) essere in forma friabile ma non polverosa, se in forma solida

10) essere sufficientemente fluido per la sua solubilizzazione in solventi organici, se in forma liquida.

L'impiego del materiale colorante in forma liquida comporta dei vantaggi notevoli rispetto al prodotto in polvere per:

a) facilità di impiego

b) rapidità di dosaggio

c) alto coefficiente di diffusione

d) assenza di polveri

Coloranti antrachinonici impiegati per colorare prodotti del petrolio sono noti dalla letteratura (U.S.P. 2 211 943; U.S.P. 2 925 333; U.S.P. 3 164 449) ma difficilmente riescono a soddisfare i requisiti su elencati ed in particolare le difficoltà aumentano per i coloranti impiegati in forma liquida dove il materiale colorante, per risultare più vantaggioso sotto tutti gli aspetti, deve possedere ulteriori requisiti come:

11) alta concentrazione di colorante disciolto, non inferiore al 50% in peso rispetto alla soluzione ottenuta

12) elevata fluidità

13) nessuna tendenza del colorante a cristallizzare nel solvente

14) stabilità della miscela liquida a bassa temperatura per lunghi periodi di tempo

15) bassa tensione di vapore della miscela liquida per evitare formazione di grumi cristallini che favoriscono la cristallizzazione.

L'uso di coloranti antrachinonici come materiale colorante per carburanti è stato sempre contenuto, perché hanno solubilità limitata nei solventi organici.

I coloranti di questa serie conosciuti ed idonei per la colorazione dei carburanti presentano una solubilità in solvente dell'ordine del 10-20% in peso.

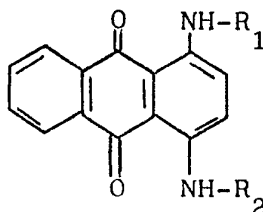
Per percentuali superiori, dell'ordine del 40-50%, si citano in letteratura prodotti in pasta di scarsa o nulla fluidità oppure anche soluzioni a concentrazione del 50%, risultante però, ad un esame approfondito, prive di stabilità.

La presente invenzione si riferisce alla preparazione di soluzioni coloranti in veicolo organico di tono blu, con impiego di miscele di coloranti antrachinonici, a concentra-

zione elevata, dell'ordine del 50-60%, che rispondono ai molteplici requisiti già elencati.

Tali formulazioni liquide sono state ottenute con miscele speciali di coloranti dialchilamino-antrachinonici particolari, aventi strutture simili ed in opportuni rapporti molari tra loro, che determinano, rispetto ai singoli individui chimici, notevoli ed inaspettate trasformazioni nelle loro caratteristiche fisiche ed applicative.

Si è così constatato che singoli composti simmetrici 1.4-dialchil-ammino-anthrachinonici della formula generale:



dove R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro, rappresentano radicali alchilici, aventi da 4 a 20 atomi di carbonio in catena lineare, ramificata a ciclica, contenenti eventualmente da 1 a 2 atomi di ossigeno etero intercalati nella catena alifatica considerata, presentano solubilità in solventi organici non superiori al 20-30%.

Ora è stato invece trovato che impiegando almeno sei composti della stessa formula generale, ottenuti facendo reagire leuco-chinizarina, eventualmente in miscela con chinizarina, con almeno due diverse amine alifatiche, corrispondenti ai radicali R_1 ed R_2 , dove R_1 e R_2 sono alchili C_4 - C_8 lineari o ramificati, in opportune proporzioni molari, si hanno solubilità inaspettatamente molto più elevate, dell'ordine del 50-60% in solventi organici, quali, ad esempio, alfa-metil-naftalina, beta-metil-naftalina, alfa-cloro-naftalina, alfa-bromo-naftalina, diclorobenzolo, tricloro-benzolo, xilolo, toluolo, para-nonilfenolo e loro miscele in ogni rapporto.

Tali formulazioni coloranti sono preparate mediante reazione fra chinizarina e leucochinizarina e miscele di amine selezionate da un elevato numero di amine alifatiche, come prima precisato.

Le ammine alifatiche selezionate sono a catena lineare o ramificata, prive di atomi di ossigeno etero, contenenti da 4 a 8 atomi di carbonio.

In particolare dette formulazioni vengono preparate facendo reagire leuco-chinizarina da sola od in miscela con chinizarina con miscele contenenti da 3 o 4 amine alifatiche scelte fra i seguenti gruppi isomeri di ammine contenenti da 4 a 8 atomi di carbonio, quali, ad esempio:

- n-butyl-ammina, 1-metil-propilammina, 2-metil-propil-ammina
- n-pentilammina, 3-metil-butilammina
- n-esil-ammina, 2-amino-esano, 2-amino-3-metil-pentano
- n-eptilammina, 2-metil-esil-ammina
- 2-etil-esilammina, ottilammina, 2-amino-ottano
- 2-amino-6-metil-eptano

in presenza o con successiva aggiunta dei summenzionati solventi organici.

I rapporti d'impiego delle suddette ammine alifatiche, determinanti per ottenere le volute concentrazioni e proprietà delle formulazioni coloranti finali, rientrano nei seguenti intervalli molari:

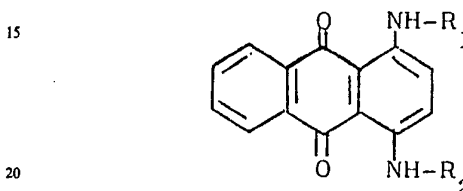
- amine alifatiche con 7 e/o 8 atomi di carbonio: 0,35-0,50 moli
 - amine alifatiche con 6 atomi di carbonio: 0-0,40 moli
 - amine alifatiche con 5 atomi di carbonio: 0,40-0 moli
 - amine alifatiche con 4 atomi di carbonio: 0,25-0,10 moli.
- Soluzioni coloranti particolarmente concentrate e van-

taggiose vengono preparate impiegando miscele delle succitate ammine nelle seguenti proporzioni molari:

- amine alifatiche con 7 e/o 8 atomi di carbonio: 0,45 moli
- amine alifatiche con 5 e/o 6 atomi di carbonio: 0,35 moli
- amine alifatiche con 4 atomi di carbonio: 0,20 moli.

Le amine alifatiche più idonee, sotto i vari punti di vista, sono la 2-etil-esilammina, la 3-metilbutil-ammina, la n-esil-ammina e la n-butilammina.

I coloranti antrachinonici componenti delle soluzioni coloranti concentrate oggetto della presente invenzione sono quindi compresi nella formula generale:



dove R_1 e R_2 , uguali o diversi tra loro, rappresentano radicali alchilici a catena lineare o ramificata contenenti da 4 a 8 atomi di carbonio.

L'effetto sinergico solubilizzante delle miscele della presente invenzione è tale che esse si presentano in forma oleosa o semioleosa, così da poter ottenere soluzioni ad alta concentrazione nei solventi organici suddescritti.

Le soluzioni coloranti così ottenute presentano tutti i requisiti per la colorazione di tutte le frazioni dei distillati del petrolio, compresi gli olii lubrificanti per la gomma.

Oggetto della presente invenzione è costituito dal processo di preparazione delle soluzioni di colorante, consistente nel condensare gli idrossi-antrachinoni con le ammine alifatiche prescelte direttamente nei solventi sopra menzionati con ossidazione in situ dei leuco-derivati mediante composti organici, quali il nitrobenzolo o prodotti con similari caratteristiche.

Inoltre si possono ottenere, se desiderato, delle concentrazioni superiori, facendo seguire alla sintesi la distillazione dei prodotti più volatili, con ottenimento diretto di soluzioni colorate in blu, già pronte per l'uso.

La presente invenzione viene illustrata nei dettagli mediante gli esempi che seguono, che non hanno comunque valore limitativo, e dove le parti e le percentuali, qualora non diversamente specificato, sono espresse in peso.

Esempio 1

0,1 moli di leuco-chinizarina, 0,135 moli di 2-etil-esil-ammina, 0,1 moli di isoamilammina, 0,060 moli di n-butilammina in 40 parti di xilolo, sono riscaldati all'ebollizione in presenza di una parte di trietilammina o di altra base terziaria per 6 ore.

Si ossidano gli 1.4-dialchilamino antrachinone leuco presenti con 10 parti di nitrobenzolo sempre all'ebollizione per 4 ore.

Si raffredda a t.a. e si chiarifica in presenza di farina fossile. Si distillano le sostanze più volatili.

Si ottengono 80 parti di una miscela di coloranti blu in forma liquida al 50% in colorante.

Esempio 2

0,1 moli di leuco-chinizarina, 0,135 moli di 2-etil-esil-ammina, 0,10 moli di pentil-ammina, 0,06 moli di 3-metilpropil-ammina in 80 parti di xilolo sono riscaldati per 6 ore all'ebollizione in presenza di una parte di trietilammina.

Si ossidano gli 1.4-dialchilamino leuco-antrachinone

presenti con 10 parti di nitrobenzolo sempre all'ebollizione per 4 ore.

Si raffredda a t.a. e si chiarifica in presenza di farina fossile. Si aggiungono 40 parti di alfa-metil-naftalina. Si distillano le sostanze più volatili. Si ottengono 80 parti di una miscela di coloranti blu in forma liquida al 50% in colorante.

Esempio 3

0,05 moli di chinizarina, 0,05 moli di leuco-chinizarina, 0,135 moli di esilamina, 0,100 moli di miscela di 2 isomeri della amilamina, 0,06 moli 1-metil-propilamina in 80 parti di ligroina sono riscaldate all'ebollizione per 6 ore.

Si raffredda a t.a. e si chiarifica in presenza di farina fossile.

Si aggiungono 20 parti di alfa/beta metil-naftalina miscela (40:60) e 20 parti di xilolo.

Si distillano le sostanze più volatili.

Si ottengono 80 parti di una miscela di coloranti blu in forma liquida al 50% di colorante.

Esempio 4

0,05 moli di chinizarina, 0,05 moli di leuco-chinizarina, 0,300 moli di 2-etil-esilamina, in 80 parti di metanolo sono riscaldate all'ebollizione per 8 ore. Si raffredda e si filtra.

5 Il pannello si riprende in 40 parti di alfa-metil-naftalina e 80 parti di xilolo.

Si ottengono 160 parti di una miscela di coloranti blu in forma liquida circa al 25% di colorante.

Esempio 5

0,05 moli di chinizarina, 0,05 moli di leuco-chinizarina, 0,135 moli di 2-etil-esilamina, 0,05 moli di pentilamina, 0,05 moli di n-esilamina, 0,060 moli di butil-amina in 80 parti di xilolo sono riscaldate all'ebollizione per 8 ore.

15 Si ossidano gli 1.4-dialchilaminoanthrachinone leuco con 10 parti di nitrobenzolo sempre all'ebollizione per 4 ore.

Si distillano le sostanze più volatili.

20 Si ottengono 80 parti di una miscela di coloranti blu in forma liquida al 50% di colorante.