



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900523125
Data Deposito	05/06/1996
Data Pubblicazione	05/12/1997

Priorità	9511485.6
Nazione Priorità	GB
Data Deposito Priorità	

Priorità	9525473.6
Nazione Priorità	GB
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	B		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
D	06	P		

Titolo

COMPOSTI COLORANTI REATTIVI NEI CONFRONTI DELLE FIBRE E PROCEDIMENTO PER LA LORO PRODUZIONE.

RM 96 A 000395

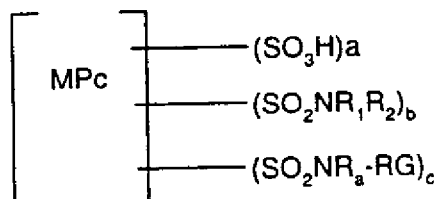
DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di brevetto per invenzione
dal titolo "Composti coloranti reattivi nei confronti
delle fibre e procedimento per la loro produzione
a nome: CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED

COMPOSTI COLORANTI REATTIVI NEI CONFRONTI DELLE FIBRE

Questa domanda riguarda composti coloranti di
ftalocianina reattivi nei confronti delle fibre e
procedimenti per la produzione degli stessi.

L'invenzione fornisce in uno dei suoi aspetti
composti della formula (I)



i loro sali e miscele degli stessi
caratterizzati dal fatto che

R_1 è idrogeno od un gruppo idrocarburico avente
da 1 fino ad 8 atomi di carbonio, comprendendo
facoltativamente un etero-atomo od etero-atomi, cioè
atomi di ossigeno, atomi di azoto od atomi di zolfo,
in particolare un gruppo alchilico C_{1-4} facolta-
tivamente sostituito con un gruppo idrossilico, per
esempio metile, etile ed idrossi etile,

R_2 è in maniera indipendente rispetto ad R_1 uno

ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.

qualsiasi dei significati di R_1 oppure è un gruppo $-A_nSO_2-B$ od $-A_nSO_2-B'$ caratterizzati dal fatto che B viene scelto tra uno qualsiasi dei gruppi secondo le formule

$-CH=CH_2$, $-CH_2CH_2-Y$, $-CH=CH-Y$ oppure $-CH(CH_2Y)-CH_2Y$

caratterizzate dal fatto che Y rappresenta un gruppo idrossilico od un gruppo scelto tra alogeno, per esempio cloro o bromo, $-OSO_3H$, oppure $-SO_3H$,

$-OPO_3H_2$, $-SSO_3H$, $-OCOCH_3$, $-OCOC_6H_5$, $-OCO(CH_2)_2-COOH$,

$-OCO-CH=CH-COOH$, $-OCO-C_6H_4-COOH$, $-OCO-COOH$, $-OSO_2CH_3$,

un gruppo di azoto quaternario, per esempio $-^+N(CH_3)_3$

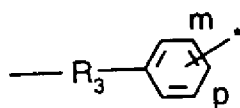
e uno ione di piridinio o gruppi bivalenti $-OCO-COO-$,

$-OCO-(CH_2)_2-COO-$, $-OCO-CH=CH-COO-$ e $OCO-C_6H_4-COO-$,

B' è $-(CH_2)_2-OSO_3H$ e

A_n è da A_1 ad A_3 caratterizzati dal fatto che

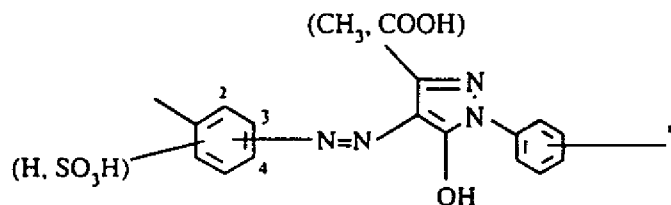
A_1 è un gruppo



caratterizzato dal fatto che $*$ è un legame attaccato ad SO_2B ed R_3 è un legame diretto oppure è $-(CH_2)_2-$,

A_2 è un gruppo A_1 nel quale R_3 è un legame diretto oppure è un gruppo alchilenico od un gruppo ossialchilenico avente da 2 fino a 4 atomi di carbonio e

A_3 è un gruppo rappresentato dalla formula



(caratterizzata dal fatto che * è un legame attaccato ad SO₂B)

R₁ ed R₂ insieme rappresentano un gruppo bivalente, per esempio un gruppo alchilenico od un gruppo arilalchilenico che facoltativamente portano un etero-atomo, cioè ossigeno, azoto oppure zolfo, preferibilmente -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-5- oppure -(CH₂)₂-N(R₄)-(CH₂)₂- caratterizzata dal fatto che R₄ è un gruppo alchilico avente da 1 fino a 4 atomi di carbonio facoltativamente sostituito con un gruppo idrossilico,

R_a è idrogeno, gruppo alchilico avente da 1 fino a 4 atomi di carbonio, gruppo idrossialchilico avente da 2 fino a 4 atomi di carbonio od un gruppo -A_xSO₂-B caratterizzato dal fatto che B è come definito precedentemente in questa sede ed A_x è definito successivamente,

RG è un gruppo contenente un gruppo reattivo nei confronti delle fibre ed è scelto tra

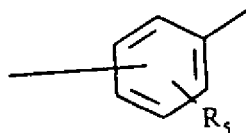
-A_xSO₂-B oppure -D-NR₁₀Z

caratterizzati dal fatto che A_x è rappresentato

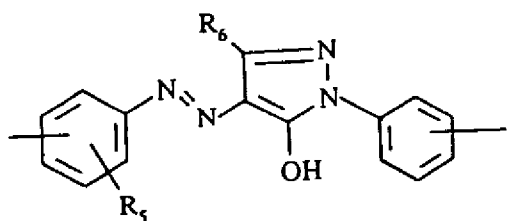
da un gruppo idrocarburico bivalente il quale può comprendere atomi di ossigeno, atomi di azoto od atomi di zolfo ed è preferibilmente un gruppo bivalente scelto tra un gruppo alchilenico facoltativamente comprendente un atomo di ossigeno, un atomo di azoto od un atomo di zolfo oppure atomi, per esempio

$-(CH_2)_2-3-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-3-$; un gruppo azaalchilenico,

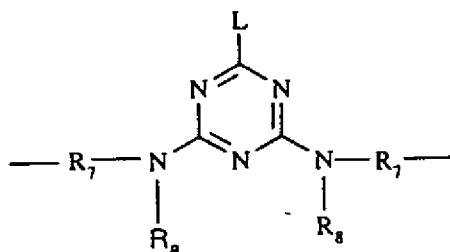
$-(CH_2)_2-NR_4-(CH_2)_2-$; un gruppo arilenico, per esempio



caratterizzato dal fatto che R_5 rappresenta un atomo di idrogeno, un atomo di alogeno, per esempio Cl o Br, un gruppo alchilico avente da 1 fino a 4 atomi di carbonio, un gruppo alcossilico avente da 1 fino a 4 atomi di carbonio, $-SO_3H$ oppure $-COOH$, più preferibilmente H, $-COOH$ od SO_3H , ancora più preferibilmente H od SO_3H ; un gruppo eterociclico, per esempio un gruppo fenilene azofenilpirazol arilico secondo la formula



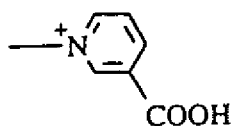
caratterizzata dal fatto che R_5 è come definito in questa sede precedentemente ed R_6 è un gruppo metilico od un gruppo $-COOH$; oppure un gruppo di triazina secondo la formula



caratterizzata dal fatto che L è un gruppo idrossilico, un atomo di alogeno, per esempio F , Cl o Br , oppure un gruppo amminico $NR_1R'_2$ caratterizzato dal fatto che R'_2 è uno qualsiasi dei significati di R_1 od insieme con R_1 è un gruppo bivalente, per esempio un gruppo alchilenico od un gruppo arilalchilenico che facoltativamente porta un etero-atomo, cioè ossigeno, azoto o zolfo oppure un gruppo di piridinio



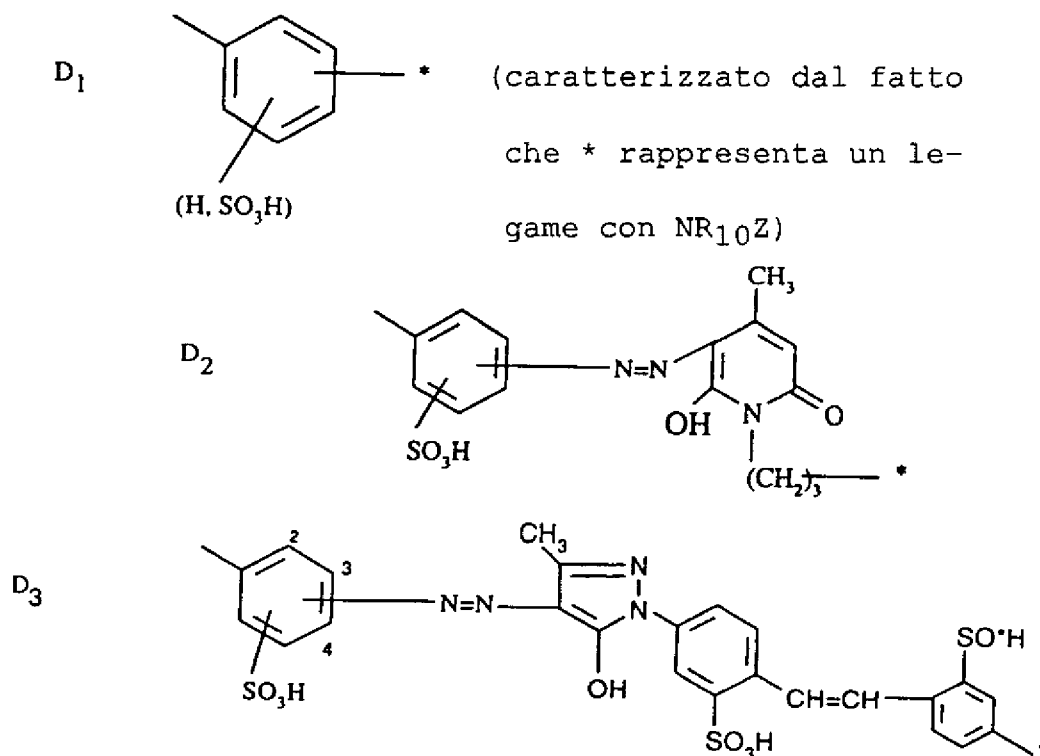
caratterizzato dal fatto che R_9 è $-SO_3H$ oppure $-COOH$, preferibilmente L è un gruppo idrossilico, F , Cl od un gruppo



R_7 è un gruppo bivalente scelto tra un gruppo alchilenico, ossialchilenico, arilenico od arilalchilenico, preferibilmente R_7 è un gruppo alchilenico

avente da 2 fino a 6 atomi di carbonio, un gruppo 3-ossapentilenico od un gruppo fenilenico sostituito nella sua posizione meta o para con, per esempio, un gruppo alcossilico, COOH od SO₃H.

R₈ è un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico avente da 1 fino a 4 atomi di carbonio od un gruppo idrossilachilico avente da 2 fino a 4 atomi di carbonio, preferibilmente R₈ è un atomo di idrogeno, Z rappresenta un radicale eterociclico reattivo nei confronti delle fibre, per esempio una radicale alogeno-triazinico od alogeno pirimidinico avente un atomo di fluoro od un atomo di cloro labile, R₁₀ è H oppure CH₃ e D rappresenta un gruppo bivalente scelto tra



preferibilmente quando D è D_2 , R_{10} è CH_3

M è $AlOH$ oppure $AlCl$

Pc è un radicale di ftalocianina

a è 1, 2 oppure 3

b è 0, 1, 2 oppure 3

c è 0, 1 oppure 2 e

a + b + c ha un valore che è uguale o superiore rispetto a 3 ed uguale od inferiore rispetto a 4 e b e c non possono essere zero nello stesso tempo,

i composti essendo scelti tra quelli che soddisfano alle seguenti condizioni:

i) quando c è 1 oppure 2, RG è $-D-NR_{10}Z$ e D è D_1 , allora b è 1 oppure 2, R_2 è $-A_2SO_2-B$ ed R_a non è A_xSO_2-B ,

ii) quando c è 1, RG è $-D-NR_{10}Z$ e D è D_2 oppure D_3 allora b è 1 oppure 2, R_2 è $-A_2SO_2-B$ ed R_a non è A_xSO_2-B ,

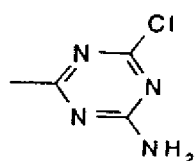
iii) quando c è 1, RG è $-D-NR_{10}Z$ e D è D_1 , allora b è 1, R_2 è $-A_3SO_2-B$ ed R_a non è A_xSO_2-B ,

iv) quando c è 1 ed RG è A_xSO_2-B , allora R_2 è in maniera indipendente rispetto ad R_1 uno qualsiasi dei significati di R_1 , b è 0, 1 oppure 2 e,

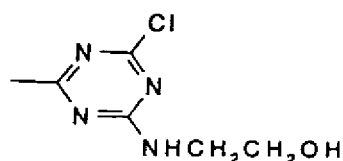
v) quando c è zero, allora b è 1, 2 oppure 3, R_2 è $-A_1SO_2-B'$.

Il radicale eterociclico reattivo nei confronti

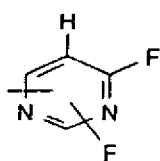
delle fibre dei composti secondo l'invenzione sono scelti preferibilmente tra quei radicali reattivi nei confronti delle fibre da Z₁ a Z₉ definiti in queste sede di seguito



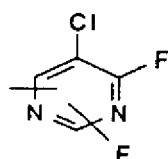
(Z₁).



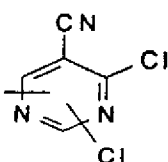
(Z₂).



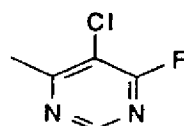
(Z₃).



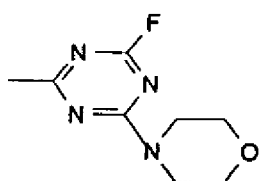
(Z₄).



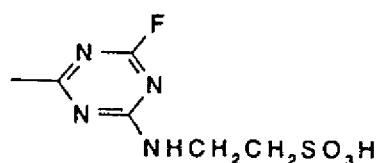
(Z₅).



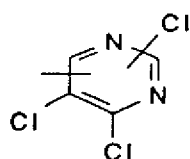
(Z₆).



(Z₇).



(Z₈).

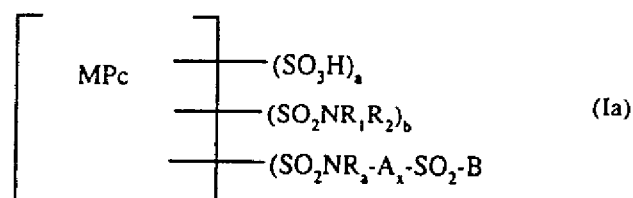


(Z₉)

Il radicale reattivo nei confronti delle fibre è preferibilmente Z₁, Z₃ oppure Z₇, più preferibilmente Z₁. In un procedimento di colorazione la natura del gruppo Z utilizzato dipende dalla temperatura

alla quale la colorazione viene effettuata. Quando la temperatura della colorazione è da 30 fino ad 80°C, in maniera particolare da 50 fino ad 80°C, in maniera ancora più particolare da 50 fino a 60°C, è appropriato scegliere Z come Z₃, Z₄, Z₅ oppure Z₈, in maniera particolare Z₃ o Z₇. Quando la temperatura della colorazione è da 80 fino ad 100°C, è appropriato Z₁, Z₂, Z₆ oppure Z₉, in maniera particolare Z₁.

In una preferita forma di realizzazione dell'invenzione vengono forniti composti secondo la formula (Ia)

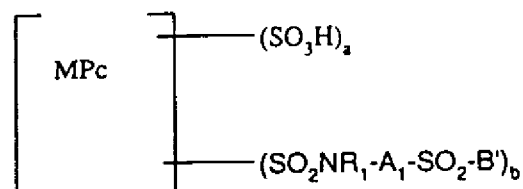


i loro sali e miscele delle stesse

caratterizzati dal fatto che A_x, M, Pc, R_a, R₁ ed R₂ insieme e B sono come precedentemente definito in questa sede, R₁ ed R₂ sono in maniera indipendente H od un gruppo idrocarburico avente 1-8 atomi di carbonio il quale gruppo facoltativamente comprende un etero-atomo od etero-atomi, cioè atomi di ossigeno, atomi di azoto od atomi di zolfo, preferibilmente idrogeno o gruppi alchilici aventi da 1 fino a 4 atomi di carbonio, per esempio gruppi metilico od

etilico oppure idrossietilico ed a ha un valore di 1, 2 o 3 e b ha un valore di 0, 1 oppure 2, con la condizione che a + b non sia superiore rispetto a 3.

In un'altra forma di realizzazione preferita dell'invenzione vengono forniti composti della formula (Ib)



i loro sali e miscele degli stessi, caratterizzati dal fatto che

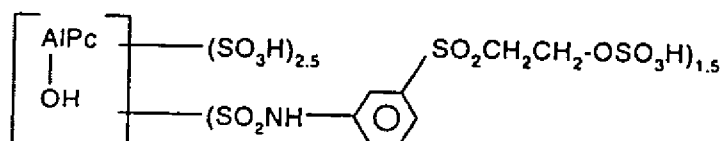
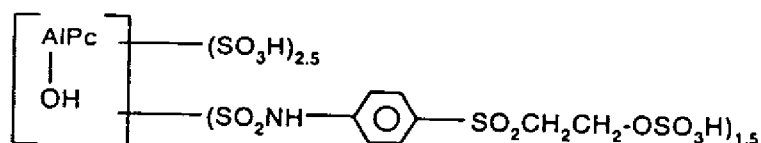
Pc, A₁, R₁, M e B' sono come definito precedentemente in questa sede ed R₁ è preferibilmente H o gruppo alchilico C₁₋₄, più preferibilmente H oppure metile,

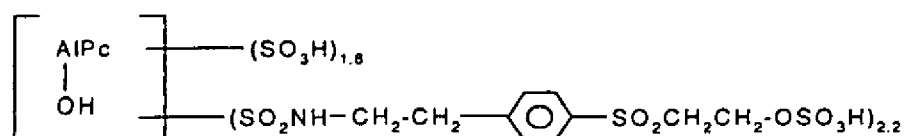
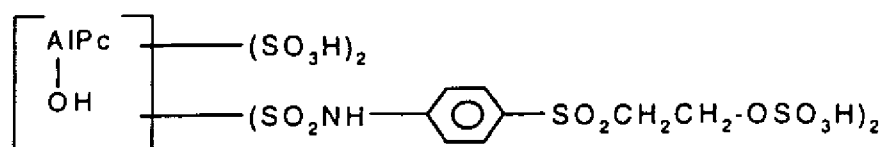
a è 1, 2 oppure 3,

b è 1, 2 oppure 3 e

a+b è un valore di 3 oppure 4.

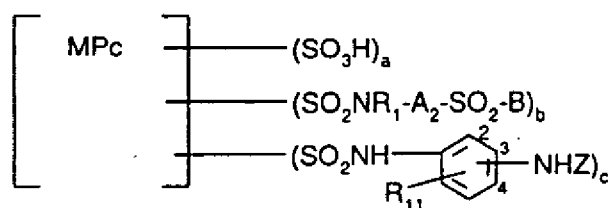
Composti preferiti secondo la formula (Ib) sono rappresentati dalle formule





ed i loro sali.

In un'altra preferita forma di realizzazione dell'invenzione vengono forniti composti secondo la formula (Ic)



i loro sali e miscele degli stessi

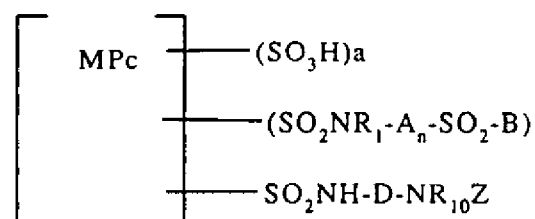
caratterizzati dal fatto che i simboli Pc, Z, A₂, R₁ e B sono come definito in questa sede precedentemente, R₁₁ è idrogeno oppure -SO₃H, a è 1 o 2, c è 1 o 2 e b è 1 o 2, con la condizione che a + b + c sia 3 oppure 4.

Per quanto concerne i composti (Ic) un gruppo preferito A₂ è rappresentato da fenilene, -(CH₂)_n-, caratterizzato dal fatto che n è 2 oppure 3 oppure

$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ ed un gruppo preferito B viene rappresentato da $-CH_2CH_2OSO_3H$, CH_2CH_2Cl o $-CH=CH_2$, più preferibilmente A_2 è fenilene quando B è $-CH_2CH_2OSO_3H$ ed A_2 è $-(CH_2)_n-$, caratterizzato dal fatto che n è 2 oppure 3 o $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, quando B è CH_2CH_2Cl o $-CH=CH_2$.

Viene preferito che il gruppo $-NR_{10}Z$ sia localizzato nella posizione 3 o nella posizione 4. Alla stessa maniera quando A_2 è un gruppo fenilenico viene preferito se il gruppo $-SO_2B$ è localizzato nella posizione 3 o nella posizione 4.

In una ulteriore preferita forma di realizzazione vengono forniti composti secondo la formula (Id)



i loro sali e miscele caratterizzati dal fatto che i simboli Z, B, Pc, M, A_n , R_{10} sono come descritto precedentemente in questa sede, D è D_2 oppure D_4 ed ha un valore di 1 o 2.

Nei composti preferiti (Id) il gruppo $-SO_2B$ è nella posizione 3 o nella posizione 4.

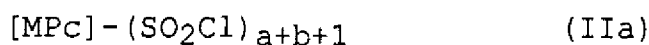
Nei composti maggiormente preferiti (Id) il gruppo A_n è A_1 , D è D_2 , B è $-CH_2CH_2OSO_3H$ o $-CH=CH_2$, e

Z è Z₅; A_n è A₁, D è D₃, B è -CH₂CH₂OSO₃H e Z è Z₅ oppure Z₉.

Deve essere inteso che i composti della formula (I) sono ottenuti come miscele isomeriche secondo il numero e la posizione dei sostituenti attaccati all'anello di ftalocianina. Miscele isomeriche preferite in maniera particolare contengono in media non meno di uno o non più di due gruppi reattivi per molecola, per esempio 1,0, 1,5 o 2,0. Se desiderato le miscele potrebbero essere risolte in forme pure isomericamente utilizzando le tecniche di separazione convenzionali.

Quando i composti secondo la formula I sono sotto forma di sali, il catione associato con un gruppo di zolfo può essere uno qualsiasi dei cationi conosciuti non cromoforici. Sono preferiti i cationi metallici alcalini, per esempio sodio o potassio. I cationi associati con i gruppi dello zolfo possono essere i medesimi oppure possono essere differenti, cioè i composti della formula (I) possono essere sotto forma di sale misto.

I composti (Ia) vengono formati secondo un procedimento comprendente le fasi della reazione di un composto della formula (IIa)



con un equivalente di $\text{HNR}_a\text{-A}_x\text{-SO}_2\text{-B}$

e $\underline{b}$ equivalenti di HNR_1R_2

e successivamente della idrolisi del gruppo SO_2Cl rimanente o rimanenti

caratterizzato dal fatto che R_2 viene scelto tra idrogeno, un gruppo idrocarburico saturo avente da 1 fino ad 8 atomi di carbonio il quale facoltativamente comprende un etero-atomo od etero-atomi, cioè atomi di ossigeno, atomi di azoto od atomi di zolfo. Gruppi R_1 ed R_2 preferiti sono idrogeno oppure gruppi alchilici aventi da 1 fino a 4 atomi di carbonio, per esempio gruppi metilico, gruppo etilico o gruppo etossietilico, a è 1, 2 oppure 3, b è 0, 1 o 2 ed $a + b$ non è superiore rispetto a 3.

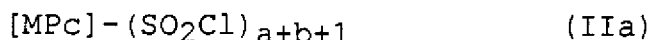
La sequenza secondo la quale i reagenti $\text{HNR}_a\text{-A}_x\text{-SO}_2\text{-B}$ ed HNR_1R_2 vengono fatti reagire è critica quando A_x contiene funzionalità aromatiche. In ogni circostanza è preferito generalmente se la reazione procede inizialmente con la reazione di un equivalente di $\text{HNR}_a\text{-A}_x\text{-SO}_2\text{-B}$ seguita da $\underline{b}$ equivalenti di HNR_1R_2 .

Preferibilmente la reazione di uno dei composti IIa con $\text{HNR}_a\text{-A}_x\text{-SO}_2\text{-B}$ viene effettuata ad un pH da 3 fino a 7 ed ad una temperatura da 0°C fino a 40°C . La reazione di HNR_1R_2 con il prodotto della reazione

menzionata precedentemente viene preferibilmente realizzata ad un pH da 5 fino a 9 ed ad una temperatura da 0°C fino a 40°C. Preferibilmente le reazioni sono effettuate in mezzi acquosi.

La fase della idrolisi viene realizzata in un mezzo acquoso in condizioni acide ed è preferibilmente realizzata ad un pH da 0 fino a 4 ed ad una temperatura da 0 fino a 20°C.

Quando il gruppo A_x contiene un cromoforo azoico è preferito utilizzare una modificazione del procedimento precedentemente descritto in questa sede il quale comprende le fasi della reazione di un composto della formula (IIa)

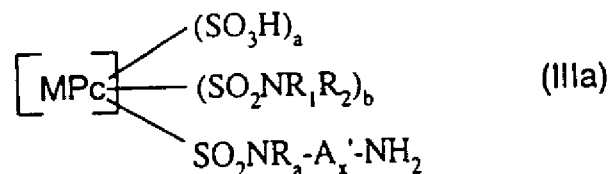


con un equivalente di $HNR_a-A'_x-NH_2$

e $\underline{b}$ equivalenti di HNR_1R_2

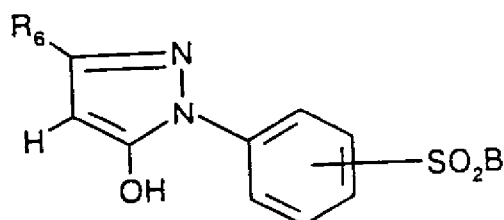
ed idrolizzando il rimanente gruppo SO_2Cl od i rimanenti gruppi SO_2Cl per la formazione di un composto intermedio in accordo con la formula (IIIa), caratterizzata dal fatto che R_2 viene scelto tra idrogeno, un gruppo idrocarburico saturo avente da 1 fino ad 8 atomi di carbonio il quale facoltativamente comprende un etero-atomo od etero-atomi, cioè atomi di ossigeno, atomi di azoto od atomi di zolfo. Gruppi R_1 ed R_2 preferiti sono idrogeno oppure gruppi alchilici aven-

ti da 1 fino a 4 atomi di carbonio, per esempio gruppi metilico, etilico od idrossietilico,

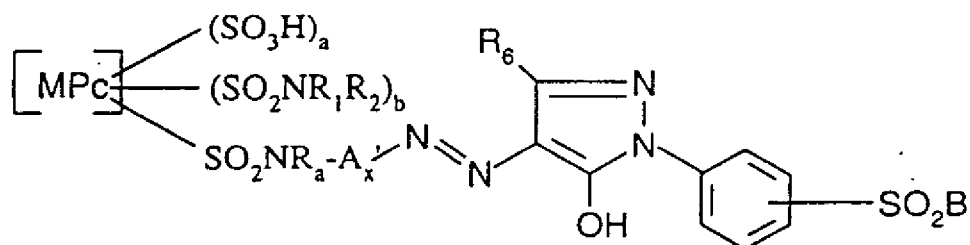


caratterizzata dal fatto che $\text{A}'_x\text{-NH}_2$ rappresenta un precursore di A_x tale che quando $\text{A}'_x\text{-NH}_2$ viene diazotato ed il sale di diazonio formato in questa maniera è accoppiato con un appropriato componente di accoppiamento è formato il gruppo $\text{-A}_x\text{-SO}_2\text{-B}$.

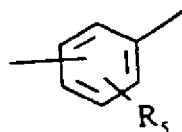
Il gruppo amminico primario attaccato ad A'_x del composto (IIIa) viene diazotato secondo i procedimenti convenzionali ed il sale di diazonio risultante accoppiato con un appropriato componente di accoppiamento, per esempio



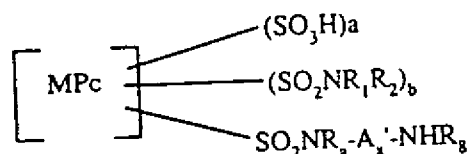
per formare un composto secondo la formula (Ia).



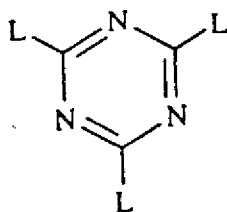
caratterizzata dal fatto che A'_x rappresenta



Alla stessa maniera il gruppo A_X contiene un gruppo triazinico, viene formato un composto intermedio (IIIa)

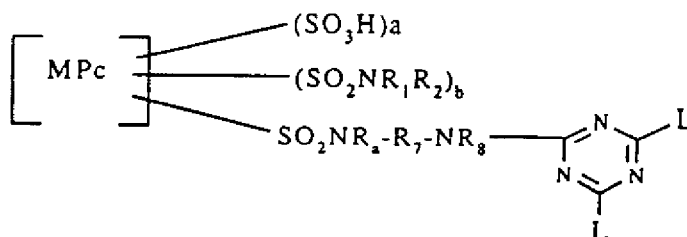


il quale è successivamente fatto reagire con un composto in accordo con la formula

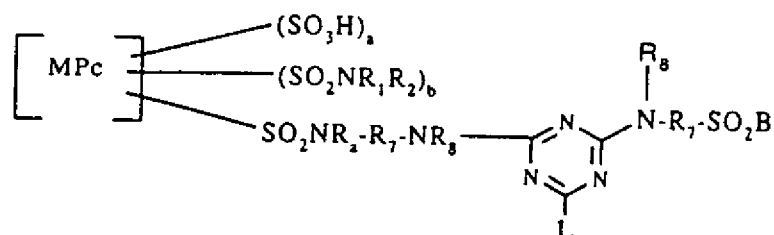


caratterizzata dal fatto che almeno due L sono rappresentati da fluoro o da cloro, più preferibilmente fluoro ed A'_X rappresenta R_7

per formare un composto

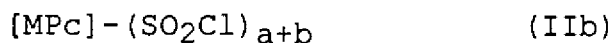


il quale a sua volta viene fatto reagire con un equivalente di $HNR_8-R_7-SO_2B$ in accordo con i procedimenti convenzionali per formare un composto secondo la formula (Ia)



Composti in accordo con la formula (Ia) possono essere isolati dal mezzo della reazione in accordo con i procedimenti noti, per esempio per mezzo della precipitazione attraverso la saturazione salina ("salting out") con un sale di metallo alcalino, attraverso la filtrazione e l'essiccamento, facoltativamente sotto vuoto a temperatura leggermente elevata.

I composti (Ib) sono formati in accordo con un procedimento che comprende le fasi della reazione del composto



con il composto



e successivamente attraverso l'idrolisi del rimanente gruppo $-SO_2Cl$ oppure dei rimanenti gruppi $-SO_2Cl$ caratterizzata dal fatto che B' è come precedentemente definito ed $a + b$ è 3 oppure 4.

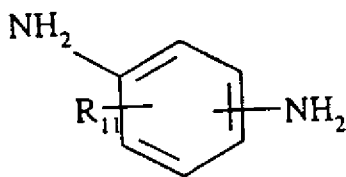
La reazione di un composto (IIb) con un composto (IIIb) è preferibilmente realizzata ad un pH da 3 fino a 7 ed ad una temperatura da 0 fino a 40°C. Preferibilmente la reazione è effettuata in un mezzo

acquoso.

La fase della idrolisi è effettuata in un mezzo acquoso in condizioni acide molto preferibilmente ad un pH da 0 fino a 4 ed ad una temperatura da 0 fino a 20°C.

I composti in accordo con la formula (Ib) possono essere isolati dal mezzo della reazione in accordo con i procedimenti noti, per esempio, per mezzo della precipitazione attraverso la saturazione salina con un sale di metallo alcalino, e successivamente attraverso la filtrazione e l'essiccamento, facoltativamente sotto vuoto.

I composti in accordo con la formula (Ic) sono formati secondo un procedimento che comprende le fasi della reazione di un composto avente la formula (IIa) definito precedentemente in questa sede con b equivalenti di $\text{HNR}_1\text{-A}_2\text{-SO}_2\text{B}$ e con c equivalenti di un composto secondo la formula (IIc)

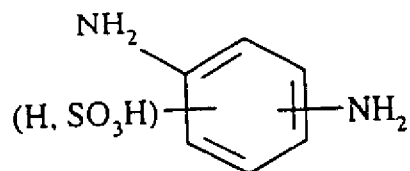


per mezzo della idrolisi del rimanente gruppo $\text{-SO}_2\text{Cl}$ oppure dei rimanenti gruppi $\text{-SO}_2\text{Cl}$ e successivamente per mezzo della condensazione del gruppo amminico libero con un composto Z-Cl o Z-F .

Preferibilmente quando Z è cloro triazina i fluoro triazina corrispondente a Z₁, Z₂, Z₇ oppure Z₈, il procedimento comprende la fase ulteriore della reazione del prodotto di condensazione con un equivalente di ammoniaca (quando Z è Z₁) o l'ammina corrispondente al radicale amminico di Z₂, Z₇ oppure Z₈.

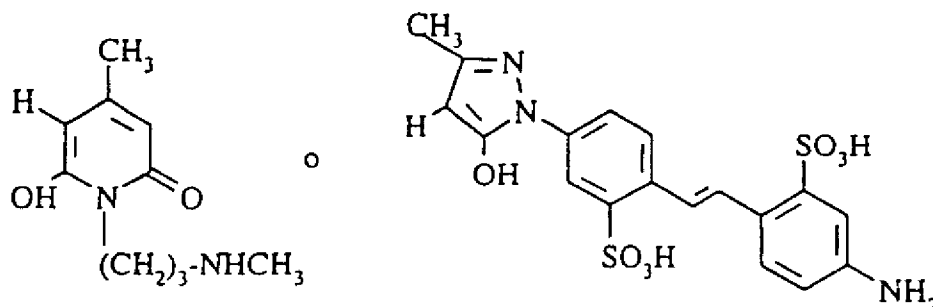
Le condizioni del procedimento per la condensazione della ammina HNR₁-A₂-SO₂B e della idrolisi di qualsivoglia gruppo SO₂Cl sono convenzionali e sono preferibilmente come precedentemente descritto in questa sede.

I composti in accordo con la formula (Id) sono formati secondo un procedimento comprendente le fasi della reazione di un composto avente la formula (IIa) definita precedentemente in questa sede con b equivalenti di HNR₁-A_n-SO₂B e con c equivalenti di un composto secondo la formula (IIId)



idrolizzando il rimanente gruppo SO₂Cl od i rimanenti gruppi SO₂Cl e successivamente attraverso la diazotazione del gruppo amminico libero prima della reazione del sale di diazonio in una reazione

di accoppiamento con un componente di accoppiamento scelto tra



e successivamente per mezzo della reazione del gruppo amminico sul radicale del componente di accoppiamento con un composto Z-F o Z-Cl.

A seconda delle condizioni della reazione e della condizioni di isolamento i composti della formula (I) possono essere ottenuti sotto forma di acido libero o preferibilmente sotto forma di sale o di sale misto, contenente, per esempio, uno oppure più dei cationi precedentemente menzionati. I composti della formula (I) possono essere trasformati dalla forma di acido libero nella forma di sale e vice versa utilizzando tecniche conosciute nel campo. I composti in accordo con la formula (I), i loro sali od una miscela degli stessi sono utili come composti coloranti reattivi nei confronti delle fibre. Essi sono appropriati per la colorazione o per la stampa di substrati organici contenuti gruppi idrossilici o contenenti azoto.

Stando così le cose in un altro aspetto della invenzione viene fornito un procedimento per la colorazione o per la stampa di substrati organici contenenti gruppi idrossilici o contenenti azoto procedimento caratterizzato dal fatto che la colorazione o la stampa vengono effettuate con composti in accordo con la formula (I), con i loro sali o con miscele degli stessi.

Substrati preferiti possono essere scelti tra cuoio e materiali fibrosi comprendendo poliammidi naturali o sintetiche ed in maniera più particolare cellulosa naturale o rigenerata, per esempio cotone, viscosa o rayon filato. I substrati massimamente preferiti sono materiali tessili costituiti da cotone o contenenti cotone.

I composti della formula (I), i loro sali o le miscele degli stessi possono essere utilizzati in bagni di coloranti oppure in paste per stampe e la colorazione o la stampa possono essere effettuate in accordo con procedimenti conosciuti nel campo dei composti coloranti reattivi nei confronti delle fibre, per esempio il procedimento di colorazione ad esaurimento, la colorazione con impregnazione con mordente ("padding"), per esempio i procedimenti impregnazione con mordente con vapore acqueo ("pad-

steam"), impregnazione con mordente con "thermofix" ("pad-thermofix"), impregnazione con mordente a secco ("pad-dry"), impregnazione con mordente a lotti ("pad-batch"), impregnazione con mordente con apparecchio apposito ("pad-jig") e per impregnazione con mordente con rullo ("pad-roll") ed i procedimenti convenzionali di stampa oppure a getto di inchiostro. Preferibilmente le colorazioni sono effettuate utilizzando il procedimento di colorazione ad esaurimento a temperature nell'intervallo da 30 fino a 90°C, più preferibilmente da 40 fino a 70°C. Viene utilizzato un rapporto di prodotti rispetto alle acque da 1:20 fino ad 1:4, più preferibilmente da 1:10 fino ad 1:6.

Secondo ancora un ulteriore aspetto dell'invenzione viene fornito l'impiego di composti secondo la formula (I), dei loro sali o di miscele degli stessi nella colorazione o nella stampa di substrati come descritto precedentemente in questa sede.

I composti secondo l'invenzione ed i loro sali posseggono una buona compatibilità con composti coloranti reattivi nei confronti delle fibre conosciuti. In accordo con quanto detto i composti dell'invenzione, i loro sali oppure le miscele degli stessi possono essere impiegati da soli in un procedimento

di colorazione o di stampa oppure come componente in una composizione in combinazione di colorazione o di stampa comprendente altri composti coloranti reattivi della medesima classe, cioè coloranti reattivi i quali posseggono paragonabili proprietà di colorazione, per esempio proprietà di resistenza e la misura della capacità di essere assorbiti in maniera completa da un bagno di colorante sopra un substrato. In particolare i composti coloranti dell'invenzione possono essere utilizzati in connessione con alcuni altri composti coloranti che posseggono appropriati cromofori e gli stessi oppure altri gruppi reattivi, le proporzioni di un particolare composto colorante in una tale composizione essendo dettate dalla particolare gradazione che deve essere prodotta.

I composti della formula (I) ed i loro sali manifestano elevate rese di esaurimento e di fissaggio. Ulteriormente qualsiasi composto colorante non fissato viene facilmente lavato via dal substrato. La capacità di accumulazione dei composti e dei loro sali è anche buona. Le colorazioni o le stampe ottenute manifestano buone proprietà di resistenza alla luce e generali capacità di resistenza allo stato umido come la resistenza al lavaggio, la resistenza all'acqua di mare ed alla sudorazione. Inoltre esse

sono resistenze anche agli effetti ossidativi, per esempio alle acque clorurate, al candeggio all'ipoclorito ed alle acque di lavaggio contenenti perossido, percarbonato oppure perborato.

Sotto un altro aspetto dell'invenzione viene fornito un substrato organico contenente gruppi idrossilici o contenente azoto colorato o stampato con composti della formula (I), con i loro sali o con una miscela degli stessi.

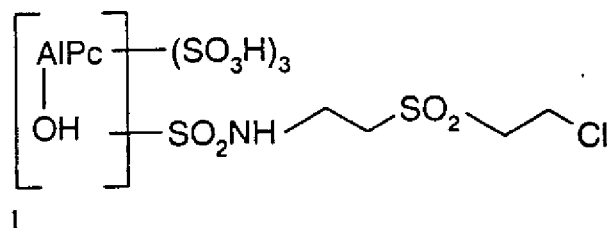
Adesso segue una serie di esempi che hanno lo scopo di illustrare l'invenzione. Negli esempi tutte le parti sono state espresse come parti in peso, tutte le temperature sono state espresse come gradi celsius, a meno che non venga specificatamente indicato il contrario e le $\lambda_{\max}/\text{nm}$ sono state misurare in acqua.

Esempio 1

20 parti di $\text{PcAlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sono state agitate in 140 parti di acido clorosolfonico per 30 minuti ad una temperatura da 20 a 25°C La miscela della reazione è stata successivamente riscaldata tra 135 e 140°C per due ore. Dopo 4 ore la miscela della reazione è stata raffreddata a temperatura ambientale utilizzando un bagno a ghiaccio. La sospensione formata in questa maniera è stata filtrata e lavata in acqua

ghiacciata per rimuovere l'eccesso dell'acido.

97 parti del prodotto formato per mezzo della summenzionata reazione sono state agitate in 300 parti di acqua e 100 parti di ghiaccio. Successivamente è stata aggiunta una soluzione di 17,2 parti di (2'-ammino etano-1'-solfonil)-2-cloro etano in 100 parti di acqua ghiacciata. Il pH della soluzione risultante che era 1-2 è stato aumentato fino a 4-5 con idrossido di sodio al 20 per cento e successivamente lasciata per 15 ore ad una temperatura da 0 a 5°C. Il composto colorante risultante è stato precipitato per saturazione con cloruro di sodio, filtrato ed essiccato ad una temperatura da 40 a 50°C.

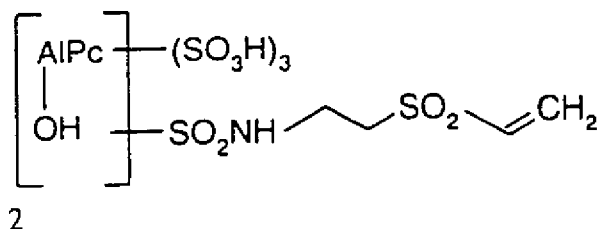


Il composto colorato colorava il materiale cel-
lulosico, in particolare cotone, in gradazioni di
verde brillante con una eccellente resistenza allo
stato umido.

Esempio 2

Il composto colorante dell'Esempio 1 è stato
disciolto in idrossido di sodio 0,1 N. Successi-
vamente la miscela è stata neutralizzata ed il pro-

dotto precipitato per saturazione con cloruro di sodio per fornire il vinil sulfone (2).

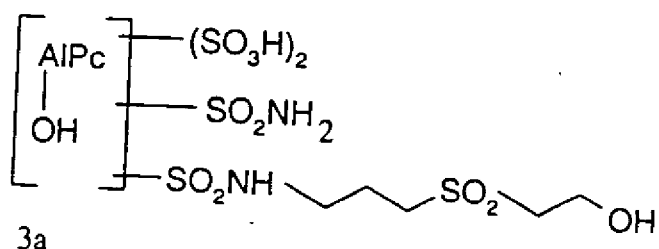


Esempio 3a

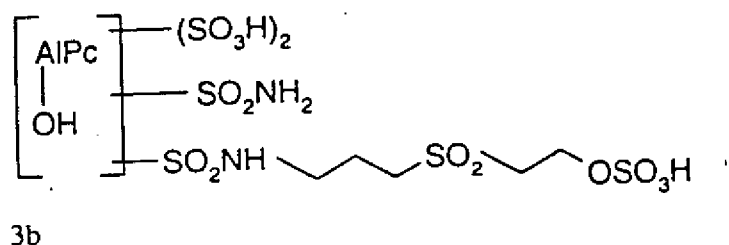
97 parti di solfocloruro di cloro alluminio ftalocianina ottenuto per mezzo di un procedimento descritto nel primo paragrafo dell'Esempio 1 sono state agitate in 300 parti di acqua e 100 parti di ghiaccio e successivamente è stata aggiunta una soluzione di 16,7 parti di (2'-amminopropano-1'-solfonil) etano-2-olo in 100 parti di acqua ghiacciata. Il pH della soluzione risultante che era 1-2 è stato modificato a 7 con idrossido di sodio al 20 per cento e la miscela fatta reagire per 4 ore ad una temperatura da 0 a 5°C.

7 parti di una soluzione ammoniacale al 25 per cento sono state aggiunte alla miscela di reazione ed il pH è stato mantenuto a 7 con una soluzione di idrossido di sodio al 20 per cento. La miscela della reazione è stata successivamente lasciata per ulteriori 10 ore senza raffreddamento dopo la qual cosa il pH è stato aumentato a 10-11. La miscela della

reazione è stata successivamente agitata per ulteriori 2 ore a 60°C per formare il prodotto 3a come precipitato il quale poteva essere filtrato. Il composto 3a è stato isolato nella sua forma di sale di sodio.



Il composto 3a è stato trasformato nel suo semiestere di acido solforico attraverso la dissoluzione dello stesso in acido solforico. La soluzione risultante è stata agitata per una ora prima di essere versata su ghiaccio tritato. Il pH è stato aggiustato tra 4 e 5 per mezzo della aggiunta di carbonato di sodio ed il colorante reattivo 3b è stato isolato per mezzo dell'essiccamento per nebulizzazione.

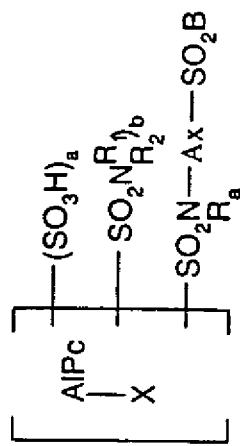


Il composto colorante colorava il cotone in una gradazione di verde brillante e la colorazione ha manifestato elevate proprietà di resistenza.

Esempi 4-23

I seguenti composti sono stati ottenuti attraverso procedimenti analoghi rispetto ai procedimenti descritti negli Esempi da 1 a 3.

Tabella 1

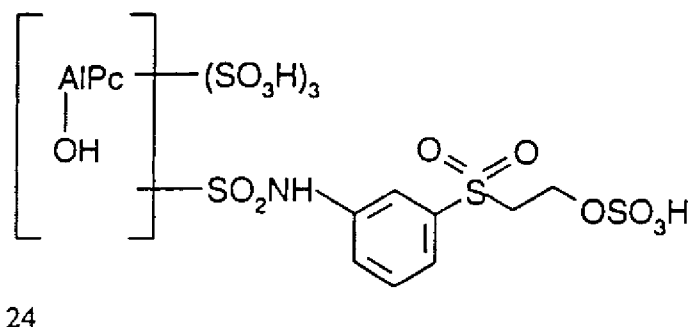


Es.	X	a	b	NR ₁ R ₂	R _A	Ax	B
4	OH	2	1	NH ₂	H	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
5	OH	2	1	NH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
6	OH	2	1	NH ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
7	OH	2	1	NH ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
8	Cl	2	1	NH ₂	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
9	OH	2	1	NH ₂	CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
10	OH	2	1	NHCH ₃	H	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂

11	OH	2	1	NH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ * CHCH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	CH=CH ₂
12	OH	2	1	NH ₂	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ * CHCH ₂ SO ₂ CH=CH ₂	CH=CH ₂
13	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
14	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	H	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ OSO ₃
15	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	H	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
16	OH	2	1	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	H	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
17	OH	2	1	Morfolino	H	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
18	OH	2	1	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
19	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
20	OH	2	0	-----	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
21	OH	2	0	-----	H	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂
22	OH	3	0	-----	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ Cl
23	OH	3	0	-----	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂ Cl

Esempio 24

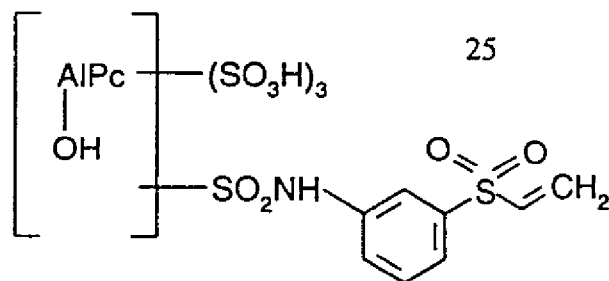
Secondo un procedimento analogo rispetto a quello dell'Esempio 1 28 parti di (3'-amminobenzosolfonil)-2-solfato etano sono state sostituite al posto del (2'-amminoetano-1'-solfonil)-2-cloroetano utilizzato nell'Esempio 1 per l'ottenimento di un composto colorante avente la formula 24.



Il composto colorante colorava il colore in gradazioni di verde brillante e le colorazioni manifestavano buone proprietà di resistenza.

Esempio 25

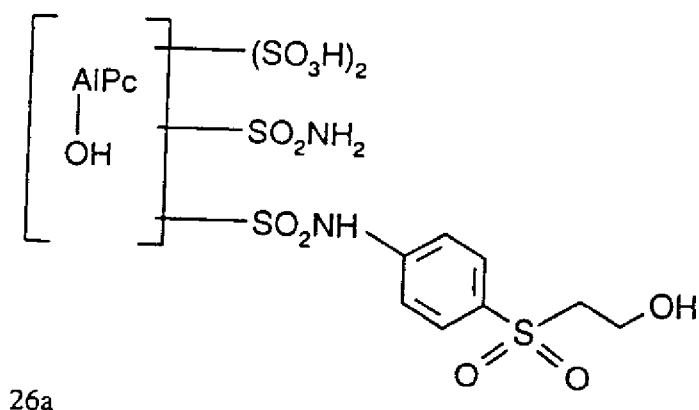
Attraverso la dissoluzione del composto colorante 24 in idrossido di sodio 0,1 N e successivamente la neutralizzazione e l'isolamento del prodotto ottenuto è stato formato il composto colorante 25.



In alternativa questo composto colorante è stato direttamente formato per mezzo della utilizzazione, in un procedimento secondo l'Esempio 1, di 18,3 parti di (3'-amminobenzolo-1'-solfonil)-etene al posto del (2'-amminoetano-1-solfonil)-2-cloroetano.

Esempio 26 a

Secondo un procedimento analogo all'Esempio 3a sono state usate 20,1 parti di (4'amminobenzol-1'-solfonil)-etan-2-olo al posto di (2'-amminopropano-1'-solfonil)-etan-2-olo per avere il composto idrossilico 26a.

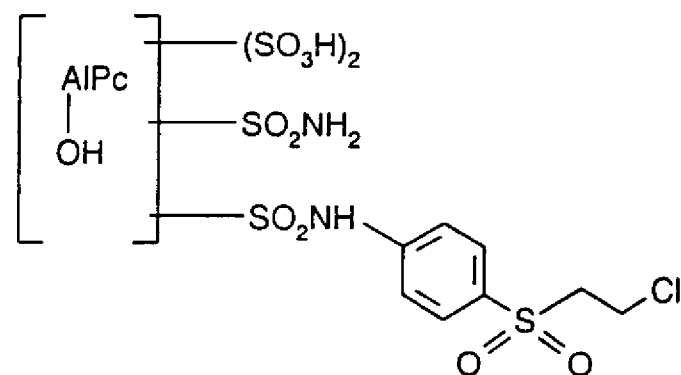


Esempi 26 b-d

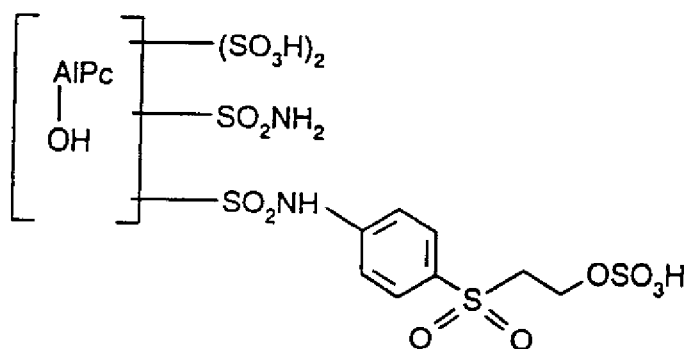
A partire dal composto 26a è stato preparato il colorante reattivo 26b con il seguente procedimento: 106 parti di composto colorante idrossilico 23a finemente macinato sono state sospese in 500 parti di cloruro di tionile e la miscela è stata portata alla ebollizione. Dopo cessazione di sviluppo di gas lo eccesso di cloruro di tionile è stato distillato. Il

residuo è stato sciolto in acqua ed il pH portato a 5-6 con carbonato di sodio. Il colorante reattivo 26b è stato precipitato saturando con cloruro di sodio.

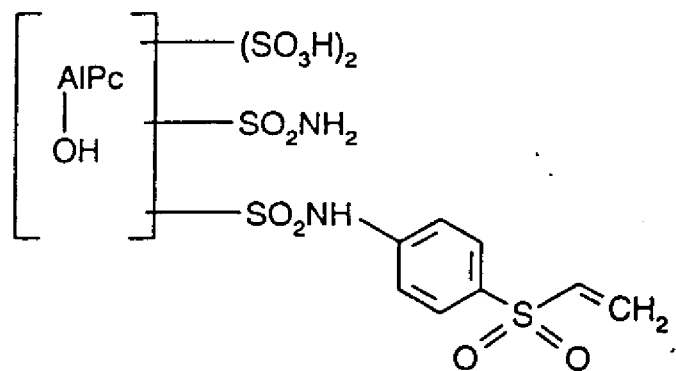
Il colorante reattivo 26c è stato ottenuto secondo un procedimento analogo all'Esempio 3b. Il composto colorante di vinil solfone 26d è stato ottenuto secondo un procedimento descritto nell'Esempio 2.



26b



26c

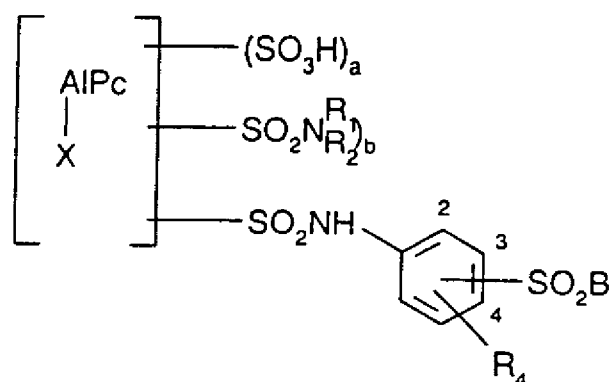


26d

Esempi 27-44

Attraverso procedimenti analoghi rispetto a quelli procedimenti possono essere prodotti gli altri composti coloranti reattivi nei confronti delle fibre 27-44.

Tabella 2



Es.	X	a	b	NR ₁ R ₂	R ₄ (Pos.)	SO ₂ (Pos.)
27	OH	2	1	NH ₂	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)
28	OH	2	1	NH ₂	H	SO ₂ CH=CH ₂ (3)
29	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ OH	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
30	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ OH	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)
31	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
32	OH	2	1	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)
33	OH	2	1		H	SO ₂ CH=CH ₂ (4)
34	OH	2	1	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
35	OH	2	1	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)
36	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ (OH)CH ₃	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)

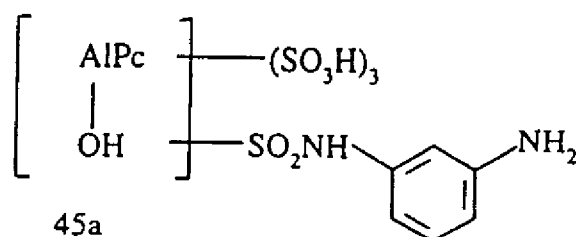
37	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(4)
38	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(3)
39	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ COOH	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(4)
40	OH	1	0	--	SO ₃ H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(5) (2)
41	OH	1	0	--	SO ₃ H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(4) (2)
42	OH	2	0	--	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(3)
43	OH	2	0	--	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(4)
44	OH	3	0	--	H	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(4)

Esempio 45

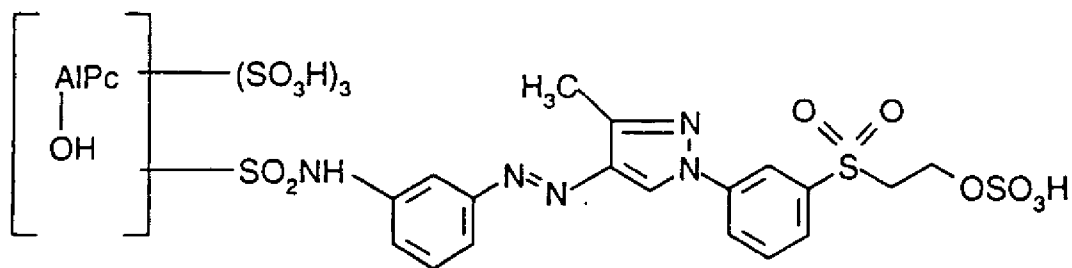
97 parti di un tetrasolfocloruro di cloro alluminio ftalocianina formato in accordo con il procedimento descritto nel primo paragrafo dell'Esempio 1 sono state agitate in 300 parti di acqua e 100 parti di ghiaccio. Successivamente è stata aggiunta una soluzione di 14,5 parti di mono cloridrato di 1,3-diammino benzolo in 100 parti di acqua ghiacciata. Il pH della soluzione risultante che era 1-2 è stato aggiustato a 4 con idrossido di sodio al 20 per cento e la miscela della reazione è stata mantenuta tra 0 e 5°C per 4 ore.

Successivamente la miscela della reazione è stata aggiustata ad un pH di 10-11 attraverso l'aggiunta di idrossido di sodio al 20 per cento e lasciata sotto agitazione per ulteriori 2 ore a 60°C.

Il prodotto è stato precipitato per saturazione della soluzione utilizzando cloruro di sodio ed il precipitato filtrato per fornire un prodotto 45a nella sua forma di sale di sodio.



97 parti del composto colorante avente la formula 45a sono state sospese in una miscela di 500 parti di acqua e 25 parti di acido cloridrico al 30 per cento. Alla sospensione risultante sono state aggiunte 100 parti di ghiaccio e la diazotazione è stata effettuata per mezzo della aggiunta di 7 parti di nitrito di sodio. Successivamente alla sospensione acquosa del sale di diazonio precedentemente formato sono state aggiunte 36 parti di 1-(3'-solfatoetil solfonilfenil)-3-metil-5-pirazolone. La miscela è stata agitata a temperatura ambiente e mantenuta ad un pH tra 6 e 7 attraverso l'aggiunta di carbonato di sodio fino a quando non è stata completata la formazione del colorante. Il composto colorante ottenuto possedeva la seguente formula



45b

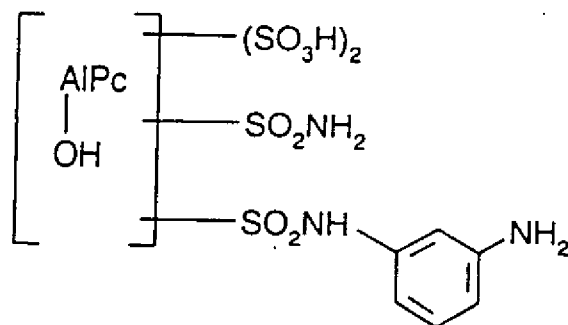
Il composto colorante colorava il cotone in una gradazione di verde brillante ed i coloranti manifestavano eccellenti proprietà di resistenza.

Esempio 46

97 parti di un tetrasolfocloruro di cloro alluminio ftalocianina preparato in accordo con il procedimento descritto nel primo paragrafo dell'Esempio 1 sono state agitate in 300 parti di acqua e 100 parti di ghiaccio. A questa soluzione è stata aggiunta una soluzione di 14,5 parti di mono cloridrato di 1,3-diammino benzolo in 100 parti di acqua ghiacciata. Il pH della soluzione risultante che era 1-2 è stato aggiustato a 4 con idrossido di sodio al 20 per cento e la miscela della reazione è stata lasciata riposare ad una temperatura tra 0 e 5°C per 4 ore.

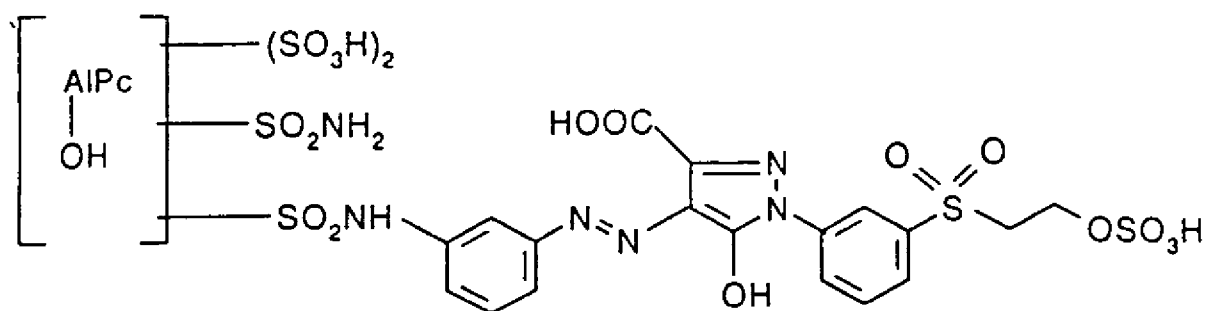
Successivamente alla miscela della reazione sono state aggiunte 7 parti di soluzione ammoniacale al 25 per cento ed il pH è stato aggiustato tra 7 ed 8 attraverso l'aggiunta di idrossido di sodio al 20 per cento e la miscela di reazione lasciata per 10 ore. Successivamente il pH era 10-11 e la miscela della

reazione è stata agitata a 60°C per 2 ore, dopo la qual cosa il prodotto era formato come precipitato il quale è stato filtrato. Il prodotto è stato 46a è stato ottenuto nella sua forma di sale di sodio.



46a

97 parti del composto colorante amminico 46a sono state diazotate in accordo con il procedimento descritto nell'Esempio 45b. Successivamente alla sospensione acquosa del sale di diazonio precedentemente formato sono state aggiunte 36 parti di acido 1-(3'-solfatoetil solfonilfenil)-5-pirazolon carbosilico. La miscela è stata agitata a temperatura ambiente e mantenuta ad un pH tra 6 e 7 attraverso l'aggiunta di carbonato di sodio fino a quando non è stata completata la formazione del colorante. Dopo che il composto colorante è stato precipitato per mezzo della saturazione utilizzando il cloruro di sodio, filtrato ed essiccato sono state ottenute 129 parti di un prodotto 46b come polvere verde-blu scura.

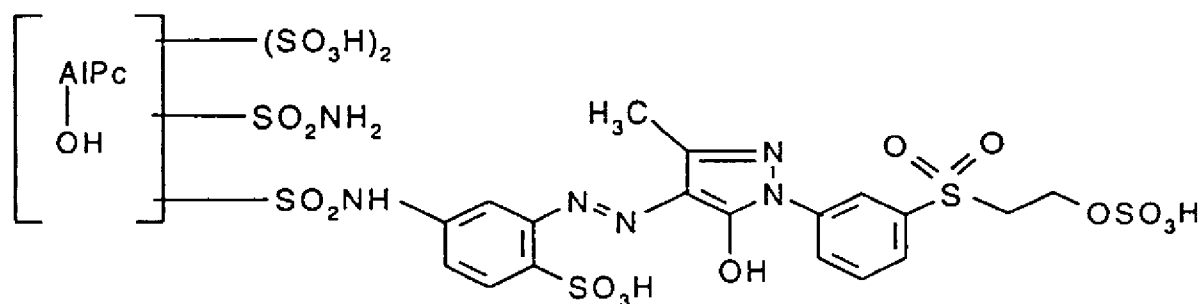


46b

Il composto colorante colorava il cotone in una gradazione di verde brillante ed i coloranti manifestavano eccellenti proprietà di resistenza.

Esempio 47

Quando sono state sostituite 18,8 parti di acido 2,4-diamminobenzosolfonico al posto di monocloridrato di 1,3-diamminobenzolo in un procedimento analogo rispetto all'Esempio 46 e è stato effettuato l'accoppiamento con 36 parti di 1-(3'-solfatoetil solfofenil)-3-metil-5-pirazolone è stato ottenuto un colorante 47.



47

Esempi 48-58

I seguenti composti coloranti reattivi nei confronti delle fibre sono stati formati attrav- verso la utilizzazione di procedimenti analoghi a quelli descritti negli Esempi da 45 a 47.

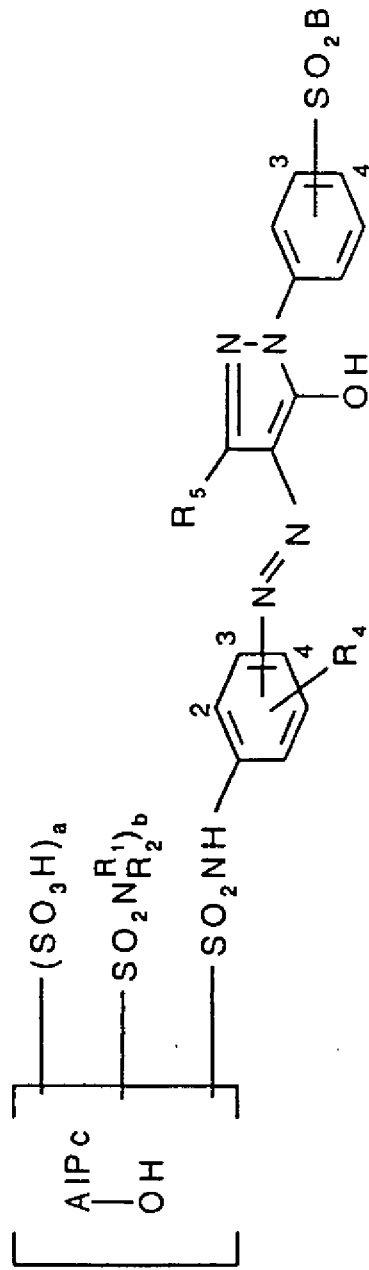


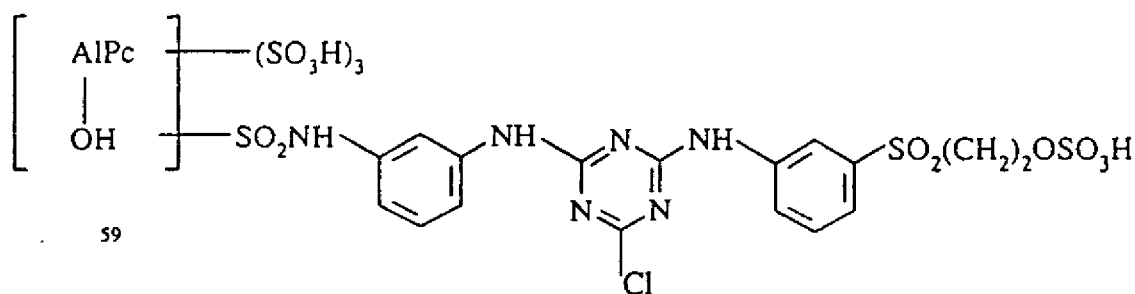
Tabella 3

Es.	X	a	b	NR ₁ R ₂	R ₄ (Pos.)	-N=N Pos.	R ₅	SO ₂ B (Pos.)
48	OH	2	0	-	H	3	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
49	OH	3	0	-	H	3	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)

50	OH	2	0	-	H	3	COOH	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)
51	OH	2	0	-	SO ₃ H(4)	3	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
52	OH	2	0	-	SO ₃ H(6)	3	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
53	OH	2	0	-	SO ₃ H(3)	3	COOH	SO ₂ CH=CH ₂ (4)
54	OH	2	1	NH ₂	SO ₃ H(4)	3	COOH	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
55	OH	2	1	NH ₂	SO ₃ H(4)	3	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)
56	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ OH	H	3	COOH	SO ₂ CH=CH ₂ (4)
57	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	H	3	CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)
58	OH	2	1	-	H	3	COOH	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)

Esempio 59

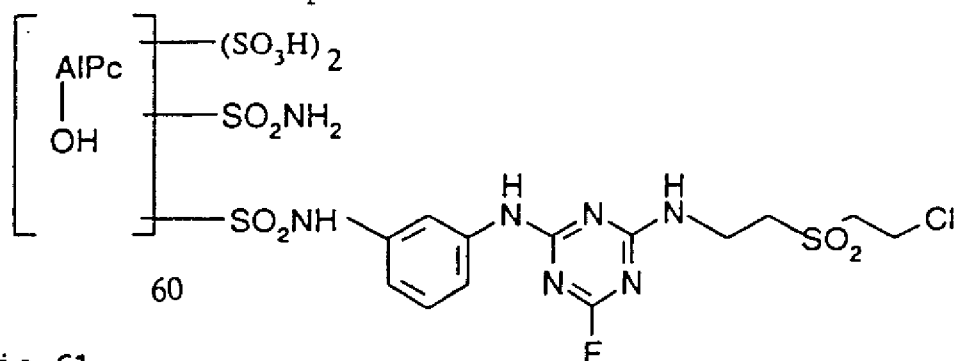
97 parti del composto colorante amminico dell'Esempio 45a sono state mescolate con 600 parti di acqua ghiacciata e 18,4 parti di 2,4,6-triclorotriazina sono state aggiunte sotto una buona agitazione. Il pH è stato aggiustato a 6-6,5 durante 3 ore con idrossido di sodio al 20 per cento. A questa miscela è stata aggiunta una soluzione di (3'-amminobenzol solfonil)-2-solfato etano in 100 parti di acqua e la miscela risultante è stata agitata per 4 ore mentre veniva mantenuta ad un pH di 6-6,5 con una soluzione di carbonato di sodio al 15 per cento. Dopo la precipitazione per saturazione del prodotto con cloruro di sodio, la filtrazione e l'essiccamento è stato ottenuto un composto 59.



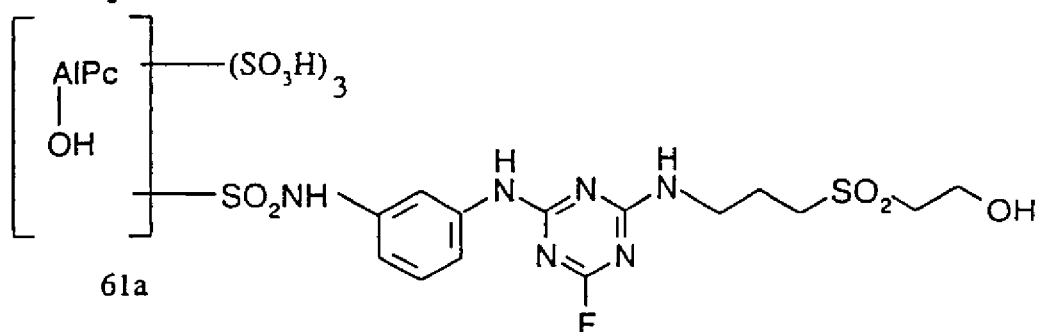
Esempio 60

97 parti del composto colorante amminico 46a sono state mescolate con 600 parti di acqua ghiacciata e 13,5 parti di 2,4,6-triclorotriazina sono state aggiunte ad una temperatura da -5 a -10°C. La soluzione è stata agitata per 3 ore ed è stata

mantenuta ad un pH tra 5 e 6 con idrossido di sodio al 20 per cento. Alla miscela della reazione è stata aggiunta una soluzione di 17,2 parti di (2'-amminoe-tano-1'-solfonil)-2-cloro etano in 100 parti di acqua ghiacciata. La miscela risultante è stata agitata per 4 ore ed il pH è stato mantenuto tra 6,5 e 7 con idrossido di sodio al 20 per cento. Dopo la precipitazione per saturazione del prodotto utilizzando cloruro di sodio, la filtrazione e l'essiccamento è stato ottenuto il composto 60.

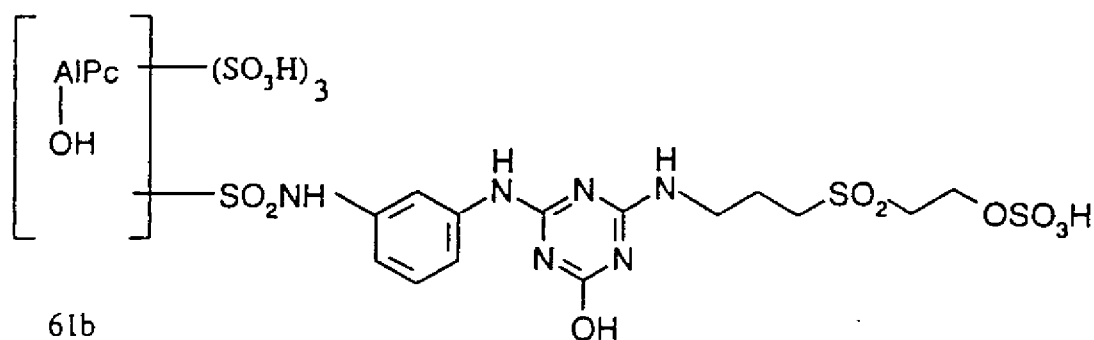


Esempio 61



97 parti del composto colorante amminico 45a sono state mescolate con 600 parti di acqua ghiacciata e 13,5 parti di 2,4,6-trifluorotriazina sono state aggiunte ad una temperatura da -5 a -10°C. La soluzione è stata agitata per 3 ore ed è stata mantenuta ad un pH tra 5 e 6 con idrossido di sodio al 20

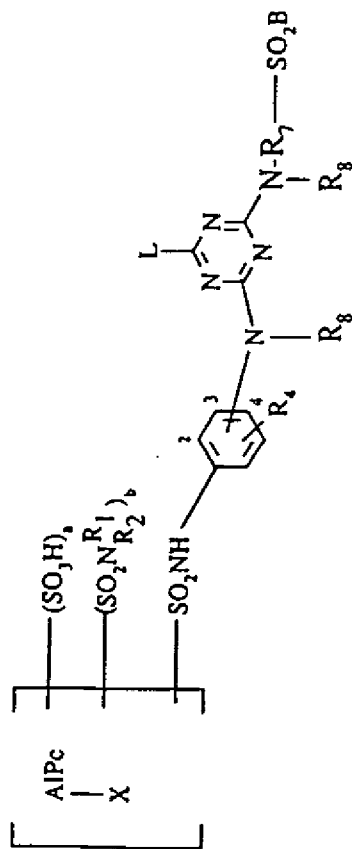
per cento. Alla miscela della reazione è stata aggiunta una soluzione di 16,7 parti di (2'-ammino-propiano-1'-solfonil)-etan-2-olo in 100 parti di acqua ghiacciata. La miscela risultante è stata agitata per 4 ore ed il pH è stato mantenuto tra 6,5 e 7 con idrossido di sodio al 20 per cento. Dopo la precipitazione per saturazione del prodotto utilizzando cloruro di sodio, la filtrazione e l'essiccamento è stato ottenuto il prodotto 61a. Questo intermedio è stato trasformato nel suo semi estere di acido solforico come descritto nell'Esempio 3b.



61b
Esempi 62-73

I seguenti composti coloranti reattivi nei confronti delle fibre sono stati ottenuti seguendo il procedimento degli Esempi da 59 a 61.

Tabella 4



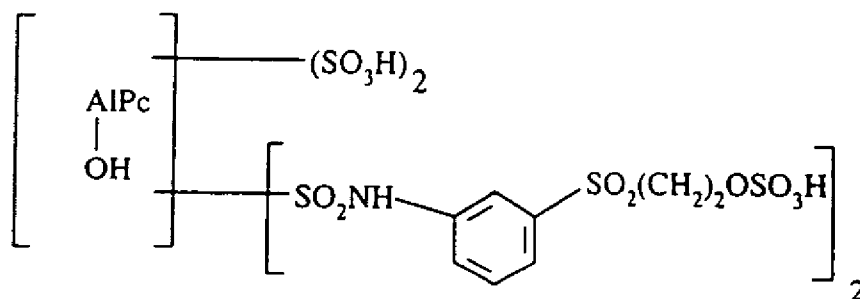
Es.	X	a	b	NR ₁ R ₂	R ₄ (Pos.)	NR ₈ (Pos.)	L	NR ₇ R ₈	SO ₂ B
62	OH	3	0	-	H	NH (3)	F	NHCH ₂ CH ₂ CH ₂	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H
63	OH	3	0	-	H	NH (3)	F	NHCH=CH ₂	SO ₂ CH=CH ₂
64	OH	3	0	-	SO ₃ H (4)	NH (3)	Cl		SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H
65	OH	3	0	-	SO ₃ H (6)	NH (3)	Cl	DITTO	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H

66	OH	3	0	-	SO ₃ H (6)	NH (3)	F	DITTO	SO ₂ CH=CH ₂
67	OH	3	0	-	SO ₃ H (3)	NH (3)	OH	DITTO	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H
68	OH	3	0	-	SO ₃ H (6)	NH (3)	F	NHCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	SO ₂ CH=CH ₂
69	OH	3	0	-	SO ₃ H (6)	NH (3)	OH	NHCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H
70	OH	2	1	NH ₂	SO ₃ H (4)	NH (3)	Cl		SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H
71	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ OH	H	NH (3)	Cl		SO ₂ CH=CH ₂
72	OH	2	1	NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ H	H	NH (3)	F		SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H
73	OH	2	1	Morfolino	H	NH (3)	F		SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H

Esempio 74

20 parti di $\text{PcAlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sono state agitate in 140 parti di acido clorosolfonico per 30 minuti ad una temperatura da 20 a 25°C. La miscela della reazione è stata successivamente riscaldata tra 135 e 140°C per due ore. Dopo 4 ore la miscela della reazione è stata raffreddata a temperatura ambientale utilizzando un bagno a ghiaccio. La sospensione formata in questa maniera è stata filtrata e lavata in acqua ghiacciata per rimuovere l'eccesso dello acido.

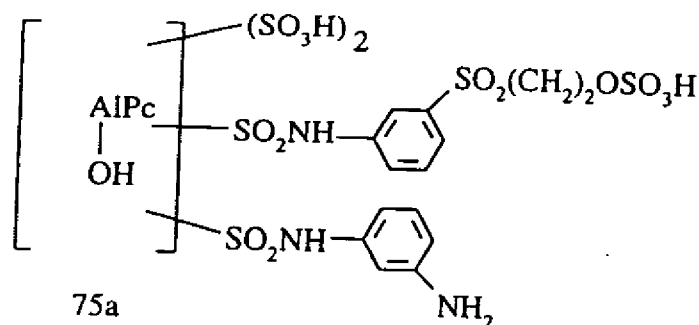
97 parti del prodotto formato per mezzo della summenzionata reazione sono state agitate in 300 parti di acqua e 100 parti di ghiaccio. Successivamente è stata aggiunta una soluzione di (3'-amminobenzosolfonil)-2-solfato etano in 100 parti di acqua ghiacciata (3 moli per 1 mole di ftalocianina). Il pH della soluzione risultante, che era 1-2, è stato aumentato fino a 4-5 con idrossido di sodio al 20 per cento e successivamente lasciata per 15 ore ad una temperatura da 0 a 5°C. Il composto colorante risultante è stato precipitato per saturazione con cloruro di sodio, filtrato ed essiccato ad una temperatura da 40 a 50°C.



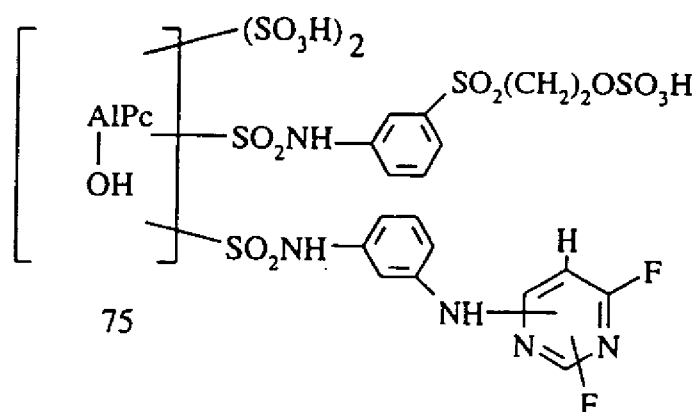
Il composto colorato colorava il materiale cel-
lulosico, in particolare cotone, in gradazioni di
verde brillante con una eccellente resistenza allo
stato umido.

Esempio 75

97 parti di ftalocianina clorosolfonata ottenu-
ta secondo la metodologia dell'Esempio 74 sono state
agitate in 300 parti di acqua e 100 parti di ghiac-
cio. Quindi sotto agitazione è stata aggiunta una so-
luzione di 14,5 parti di mono cloridrato di 1,3-diam-
mino benzene in 100 parti di acqua ghiacciata. Il pH
della soluzione risultante che era 1-2 è stato aumen-
tato a 4-5 con idrossido di sodio prima della ag-
giunta di 28,1 parti di (3'-amminobenzosolfonil)-2-
solfato etano e della reazione per 15 ore ad una tem-
peratura da 0 fino a 5°C per fornire il composto 75a.



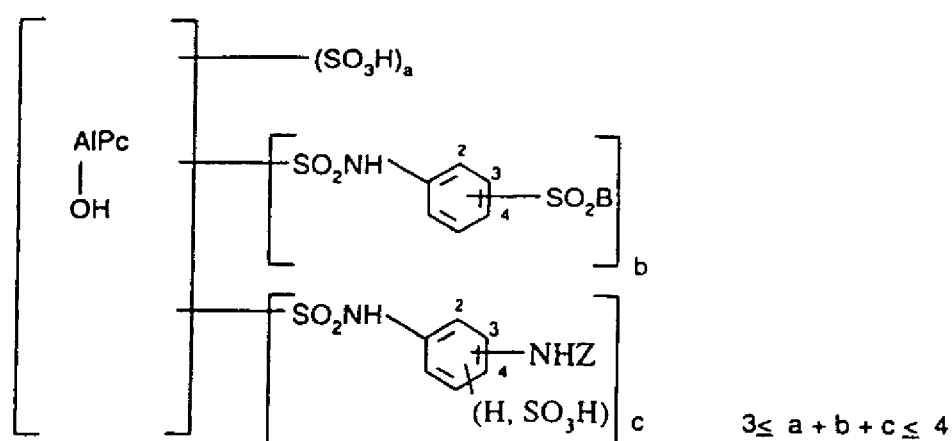
Alla soluzione di 75a ottenuta in accordo con la procedura precedente sono state aggiunte 14 parti di 2,4,6-trifluoropirimidina ad un pH tra 5 e 6 (mantenuto con l'aggiunta di una soluzione di carbonato di sodio al 15 per cento). Il composto colorante risultante è stato precipitato per saturazione con cloruro di sodio, filtrato ed essiccato sotto vuoto tra 40 e 50°C. Il composto colorante risultante secondo la formula 75 colorava il cotone in gradazioni verde brillante con buone proprietà di resistenza.



Esempi da 76 ad 88

I composti della Tabella 5 sono stati formati secondo un procedimento analogo al procedimento descritto nell'Esempio 75. Tutti i composti coloravano il cotone in gradazioni verde brillante e mostravano buone proprietà di resistenza.

Tabella 5

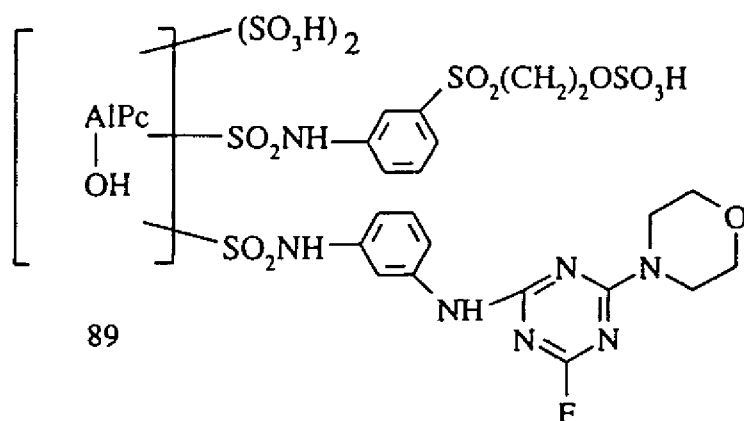


Es.	a	SO ₂ B (Pos.)	H, SO ₃ H	NHZ (Pos.)
75	2	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)	H	NHZ ₃ (3)
76	1	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)	H	NHZ ₃ (3)
77	2	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)	H	NHZ ₄ (3)
78	1	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)	SO ₃ H (4)	NHZ ₃ (3)
79	1	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)	SO ₃ H (4)	NHZ ₄ (3)
80	1, 5	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)	H	NHZ ₃ (3)
81	1	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)	SO ₃ H (4)	NHZ ₈ (3)
82	1, 5	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)	SO ₃ H (4)	NHZ ₄ (3)
83	2	SO ₂ CH=CH ₂ (4)	SO ₃ H (4)	NHZ ₄ (3)
84	2	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)	SO ₃ H (4)	NHZ ₅ (3)
85	2	SO ₂ CH=CH ₂ (3)	H	NHZ ₃ (3)
86	2	SO ₂ CH=CH ₂ (3)	H	NHZ ₄ (3)
87	1, 5	SO ₂ CH=CH ₂ (3)	SO ₃ H (3)	NHZ ₅ (4)
88	1	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)	SO ₃ H (3)	NHZ ₅ (4)

Esempio 89

E' stato seguito il procedimento dell'Esempio

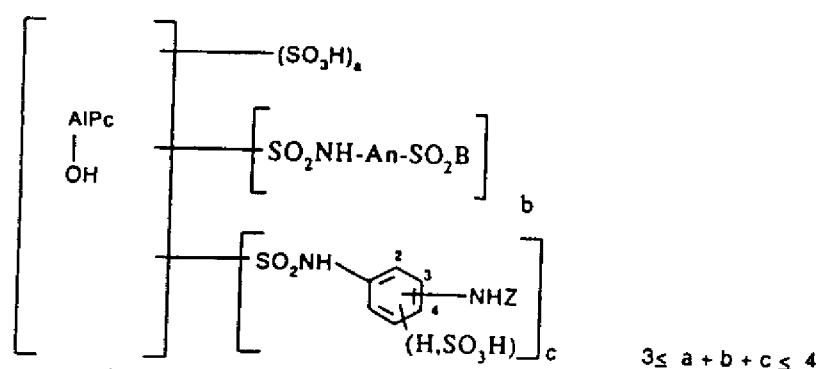
75. Tuttavia piuttosto che aggiungere 2,4,6-trifluoropirimidina alla soluzione del composto 75a sono state aggiunte 13,5 parti di 2,4,6-trifluorotriazina e la reazione di condensazione è stata effettuata a 0-10°C ed ad un H da 4 a 5 (utilizzando una soluzione di carbonato di sodio al 15 per cento). Al risultante prodotto di condensazione ad un pH da 5 a 6 ed ad una temperatura da 0 a 25°C sono state aggiunte 9 parti di morfolina. Il composto colorante risultante avente la formula 89 è stato precipitato per saturazione con cloruro di sodio, filtrato ed essiccato sotto vuoto tra 40 e 50°C.



Esempi da 90 a 92

I composti della Tabella 6 sono stati formati secondo un procedimento analogo al procedimento descritto nell'Esempio 89. Tutti i composti coloravano il cotone in gradazioni verde brillante e mostravano buone proprietà di resistenza.

Tabella 6

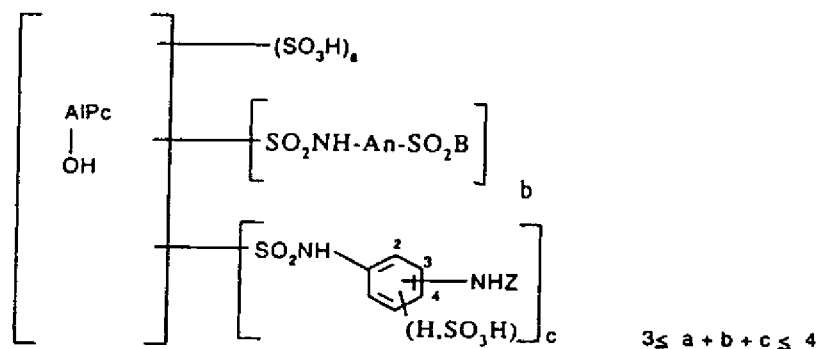


Es.	a	-SO ₂ B	A _n	H, SO ₃ H	-NHZ
90	1	-SO ₂ (CH ₂) ₂ OSO ₃ H (3)		SO ₃ H (4)	-NHZ ₈ (3)
91	1	-SO ₂ CH=CH ₂	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	H	-NHZ ₇ (3)
92	2	DITTO	DITTO	H	-DITTO

Esempi da 93 a 100

I composti della Tabella 7 sono stati formati secondo un procedimento analogo al procedimento descritto nell'Esempio 75. Tutti i composti coloravano il cotone in gradazioni verde brillante.

Tabella 7

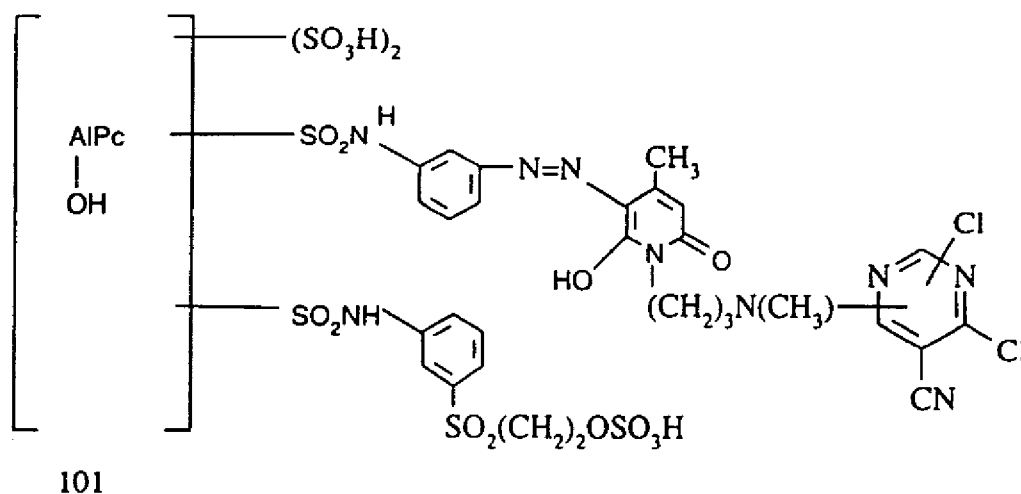


Es.	a	A _n	-SO ₂ B	H, SO ₃ H	NHZ (Pos.)
93	1	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂	SO ₃ H(4)	NHZ ₃ (3)
94	1	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂	H	NHZ ₃ (3)
95	1,5	CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂	H	NHZ ₄ (3)
96	2	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	CH ₂ -CH ₂ Cl	H	NHZ ₃ (3)
97	1,5	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH ₂ -CH ₂ Cl	SO ₃ H(4)	NHZ ₅ (3)
98	2	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	CH=CH ₂	H	NHZ ₃ (3)
99	1	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂	SO ₃ H(4)	NHZ ₄ (3)
100	1,5	CH ₂ CH ₂ CH ₂	CH=CH ₂	H	NHZ ₅ (3)

Esempio 101

Un composto corrispondente all'Esempio 75a è stato diazotato in accordo con la procedura dello Esempio 16 nel Brevetto Tedesco DOS 1 952 056. La sospensione del sale di diazonio è stata versata sopra una soluzione di 300 parti di acqua ghiacciata e 20 parti di 1-(3'-metilamminopropil)-6-idrossi-4-metil piridone-(2) tra 0 e 5°C. Il pH è stato mantenuto tra 6,5 e 7,5 con aggiunte di una soluzione di carbonato di sodio. Sono state aggiunte 24 parti di 5-ciano-2,4,6-tricloro pirimidina alla risultante miscela della reazione tra 20 e 30°C mentre il pH veniva mantenuto costantemente tra 7,5 ed 8 con aggiunte di una soluzione di carbonato di sodio al 15 per cento. Il risultante composto colorato è stato

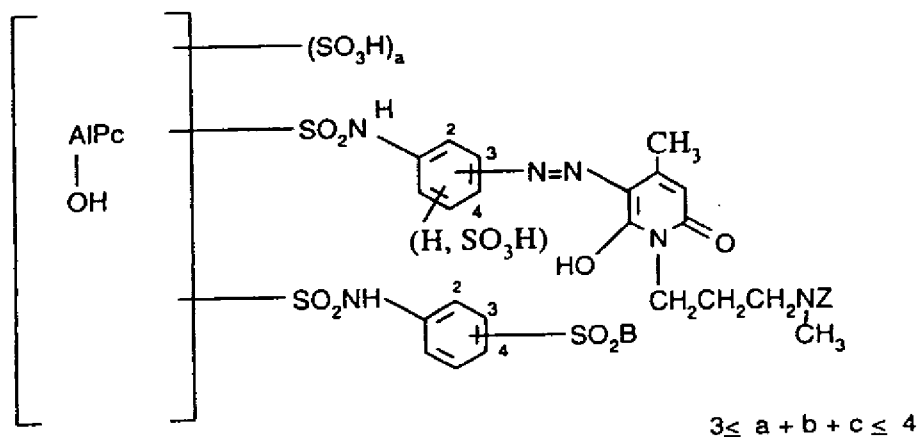
precipitato per saturazione utilizzando cloruro di sodio, filtrato ed essiccato sotto vuoto tra 40 e 50°C per fornire il composto colorante avente la formula 101.



Esempi da 102 a 105

I composti della Tabella 8 sono stati formati secondo un procedimento analogo al procedimento descritto nell'Esempio 101. Tutti i composti coloravano il cotone in gradazioni verde e mostravano buone proprietà di resistenza.

Tabella 8

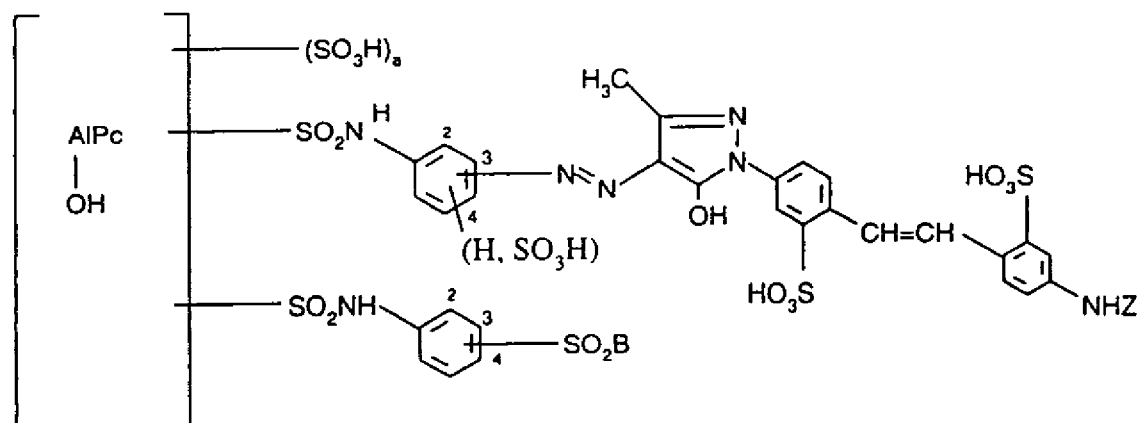


Es.	a	H, SO ₃ H	Z	-N=N(Pos.)	SO ₂ B(Pos.)
102	1	SO ₃ H(4)	Z ₅	3	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(4)
103	1,5	SO ₃ H(4)	Z ₅	3	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(3)
104	2	SO ₃ H(4)	Z ₅	3	SO ₂ CHCH ₂ (4)
105	2	SO ₃ H(4)	Z ₅	3	SO ₂ CHCH ₂ (5)

Esempi da 106 a 110

I composti della Tabella 9 sono stati formati secondo un procedimento analogo al procedimento descritto nell'Esempio 101. Tutti i composti coloravano il cotone in gradazioni verde e mostravano buone proprietà di resistenza.

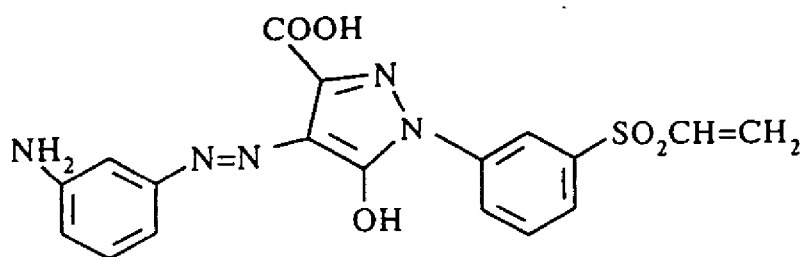
Tabella 9



Es.	a	H, SO ₃ H	Z	-N=N(Pos.)	SO ₂ B(Pos.)
106	1	SO ₃ H(4)	Z ₉	3	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(3)
107	1	SO ₃ H(4)	Z ₉	3	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(4)
108	1,5	SO ₃ H(4)	Z ₉	3	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(3)
109	1,5	SO ₃ H(4)	Z ₉	3	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(4)
110	2	SO ₃ H(4)	Z ₅	3	SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H(4)

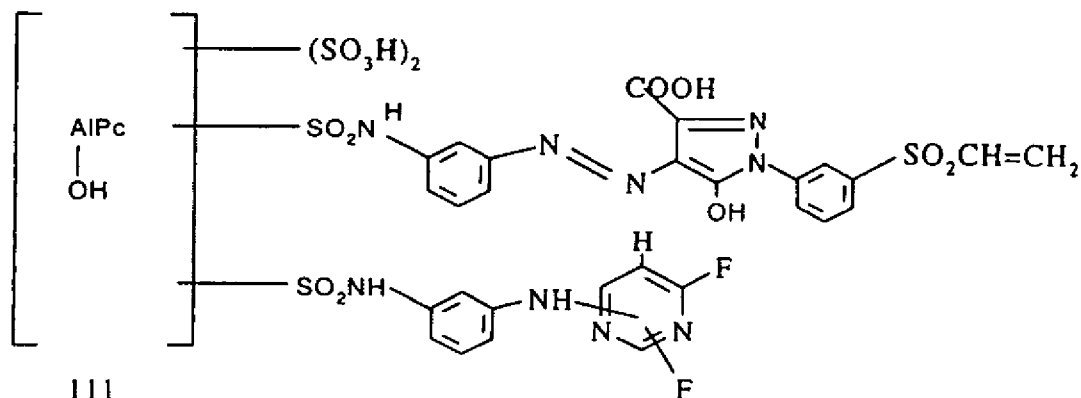
Esempio 111

E' stato seguito il procedimento secondo l'Esempio 75 con la modificazione che al posto della utilizzazione di 28,1 parti di (3'-amminobenzene solfonil)-2-solfoetano sono state utilizzate 50 parti di un composto secondo la formula 111a



111a

Quindi alla miscela della reazione sono state aggiunte 14 parti di 2,4,6-trifluoro piridina mentre il pH era tenuto costante tra 5 e 6 con aggiunte di soluzione di carbonato di sodio al 15 per cento. Il prodotto risultante è stato precipitato per saturazione con NaCl, filtrato ed essiccato sotto vuoto a 40-50°C per dare il composto colorante di formula 111 che colorava il cotone in gradazioni di verde brillante ed aveva buone proprietà di resistenza.

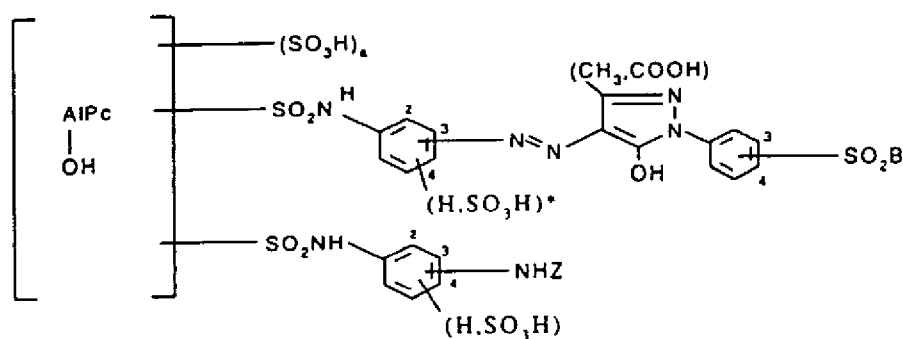


111

Esempi da 112 a 116

I composti della Tabella 10 sono stati formati secondo un procedimento analogo al procedimento descritto nell'Esempio 111. Tutti i composti coloravano il cotone in gradazioni verde brillante.

Tabella 10



Es.	a	(H, SO ₃ H) *	CH ₃ , COOH	SO ₂ (Pos)	H, SO ₃ H (Pos.)	NHZ (Pos.)
112	1	SO ₃ H (4)	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)	H	NHZ ₃ (3)
113	1, 5	SO ₃ H (4)	COOH	CH=CH ₂ (4)	H	NHZ ₄ (3)
114	2	H	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (3)	H	NHZ ₃ (3)
115	1, 5	H	COOH	CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H (4)	SO ₃ H (4)	NHZ ₅ (3)
116	2	SO ₃ H (4)	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	SO ₃ H (4)	NHZ ₃ (3)

Tabella 11

Assorbanze UV misurate in acqua ($\lambda_{\max}/\text{nm}$)

Es.	$\lambda_{\max}$	Es.	$\lambda_{\max}$	Es.	$\lambda_{\max}$	Es.	$\lambda_{\max}$
1	672	30	673	59	671	88	668
2	675	31	674	60	669	89	672
3	668	32	668	61	670	90	667
4	667	33	667	62	674	91	665
5	671	34	669	63	675	92	668
6	669	35	670	64	666	93	673
7	670	36	665	65	672	94	665
8	670	37	671	66	670	95	667
9	665	38	670	67	671	96	675
10	668	39	665	68	661	97	673
11	664	40	672	69	673	98	670
12	667	41	673	70	671	99	670
13	668	42	664	71	665	100	669
14	671	43	669	72	672	101	663
15	669	44	674	73	671	102	665
16	670	45	671	74	667	103	666
17	665	46	664	75	669	104	672
18	666	47	669	76	665	105	669
19	668	48	672	77	675	106	672
20	663	49	670	78	674	107	667
21	668	50	665	79	667	108	670
22	670	51	676	80	668	109	668

23	667	52	664	81	672	110	667
24	666	53	671	82	665	111	671
25	672	54	668	83	668	112	668
26	672	55	664	84	663	113	666
27	660	56	667	85	669	114	672
28	670	57	667	86	673	115	664
29	671	58	665	87	666	116	668

Esempio di Applicazione A

Ad un bagno di colorante costituito da 100 g di acqua demineralizzata, sono stati aggiunti 0,25 g del composto colorante dell'Esempio 1 e 10 g di cotone tricot (sottoposto a candeggio). Il bagno del colorante è stato riscaldato a 50°C durante un periodo di 10 minuti e mantenuto a questa temperatura per 25 minuti. Successivamente sono stati aggiunti 0,4 g di carbonato di sodio calcinato e 0,3 ml di soluzione di soda caustica concentrata. Dopo 30 minuti a 50°C la temperatura è stata aumentata a 60°C durante un periodo di 25 minuti e la colorazione è stata continuata per 60 minuti a questa temperatura. Il tessuto di cotone colorato è stato rimosso dalle acque madri, risciacquato per 10 minuti in 500 g di acqua demineralizzata alla presenza di 0,25 g di tensioattivo non ionico. Finalmente il cotone colorato è stato risciacquato. La colorazione verde ottenuta manifestava

una buona resistenza in tutte le condizioni.

L'Esempio è stato ripetuto con il composto dell'Esempio 74. La colorazione verde ottenuta ha manifestato buone proprietà di resistenza in tutte le condizioni.

Esempio di Applicazione B

Una pasta per stampa avente i componenti

40 parti del composto colorante dell'Esempio 1

100 parti di urea

350 parti di acqua

500 parti di agente di ispessimento di alginato di sodio al 4 per cento

1000 parti in totale

è stata applicata ad un materiale di cotone attraverso un procedimento di stampa convenzionale

Il materiale stampato ed essiccato è stato trattato con vapore acqueo per un periodo da 4 ad 8 minuti tra 102 e 105°C e successivamente sottoposto ad un risciacquo a caldo ed a freddo. Il materiale di cotone fissato è stato successivamente lavato due volte per 10 minuti, ciascuna volta in 5000 parti di acqua bollente, demineralizzata, successivamente risciacquato per 2 minuti in acqua demineralizzata corrente a 60°C $\pm$ 10°C, per 1 minuto in acqua di

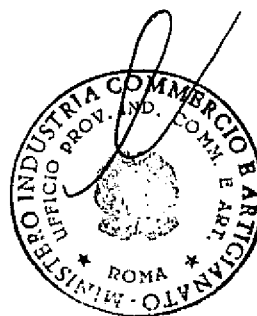
rubinetto corrente a 60°C 10°C e per 1 minuto in
acqua di rubinetto fredda.

Questo Esempio è stato ripetuto per il composto
dell'Esempio 74.

UN MANDATARIO
per se e per gli altri
Antonio Taliercio
(N° d'iscr. 171)

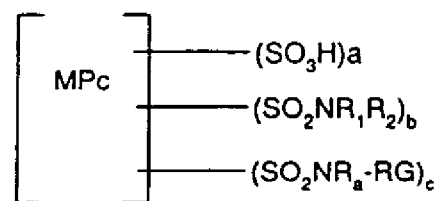
Taliercio

ING. BARZANO & ZANARDI ROMA S.p.A.



RIVENDICAZIONI

1. Composti della formula (I)



i loro sali e miscele degli stessi
caratterizzati dal fatto che

R_1 è idrogeno od un gruppo idrocarburico avente da 1 fino ad 8 atomi di carbonio, comprendendo atomi di ossigeno, atomi di azoto od atomi di zolfo,

R_2 è in maniera indipendente rispetto ad R_1 uno qualsiasi dei significati di R_1 oppure è un gruppo $-\text{A}_n\text{SO}_2-\text{B}$ od $-\text{A}_n\text{SO}_2-\text{B}'$ caratterizzati dal fatto che B viene scelto tra uno qualsiasi dei gruppi secondo le formule

$-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Y}$ oppure $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Y})-\text{CH}_2\text{Y}$

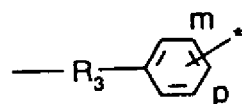
caratterizzate dal fatto che Y rappresenta un gruppo idrossilico od un gruppo scelto tra alogeno,

$-\text{OSO}_3\text{H}$ oppure $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OPO}_3\text{H}_2$, $-\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{OCOCH}_3$,
 $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$, $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$,
 $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, $-\text{OCO}-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_2\text{CH}_3$, un gruppo di azoto quaternario, oppure gruppi bivalenti $-\text{OCO}-\text{COO}-$,
 $-\text{OCO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ e $\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$,

B' è $-(\text{CH}_2)_2-\text{OSO}_3\text{H}$ e

A_n è da A_1 ad A_3 caratterizzati dal fatto che

A₁ è un gruppo

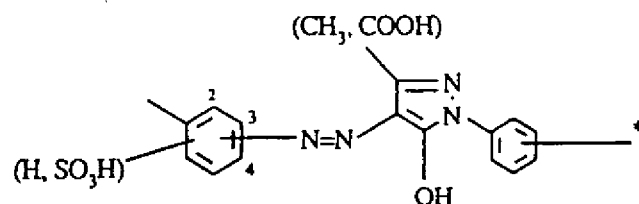


caratterizzato dal fatto che * è un legame attaccato ad SO₂B ed

R₃ è un legame diretto oppure è -(CH₂)₂-,

A₂ è un gruppo A₁ nel quale R₃ è un legame diretto oppure è un gruppo alchilenico od un gruppo ossialchilenico avente da 2 fino a 4 atomi di carbonio e

A₃ è un gruppo rappresentato dalla formula

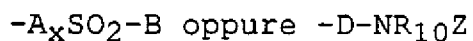


(caratterizzata dal fatto che * è un legame attaccato ad SO₂B)

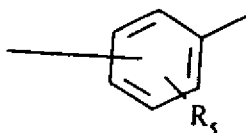
R₁ ed R₂ insieme rappresentano un gruppo alchilenico bivalente od un gruppo arilalchilenico bivalente che portano atomi di ossigeno, atomi di azoto oppure atomi di zolfo,

R_a è idrogeno, gruppo alchilico avente da 1 fino a 4 atomi di carbonio, gruppo idrossialchilico avente da 2 fino a 4 atomi di carbonio od un gruppo -A_xSO₂-B caratterizzato dal fatto che B è come definito precedentemente ed A_x è definito successivamente,

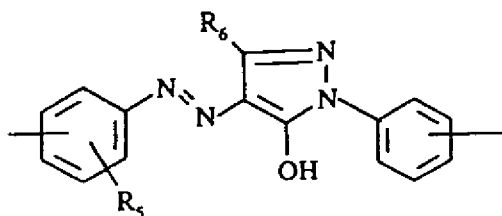
RG è un gruppo contenente un gruppo reattivo nei confronti delle fibre ed è scelto tra



caratterizzati dal fatto che A_x è rappresentato da un gruppo idrocarburico bivalente oppure un gruppo idrocarburico bivalente il quale comprende atomi di ossigeno, atomi di azoto od atomi di zolfo oppure un gruppo aza-alchilenico, $-(CH_2)_2-NR_4-(CH_2)_2-$; caratterizzato dal fatto che R_4 rappresenta un gruppo alchilico C_{1-4} oppure un gruppo alchilico C_{1-4} sostituito con un gruppo idrossilico; un gruppo arilenico,

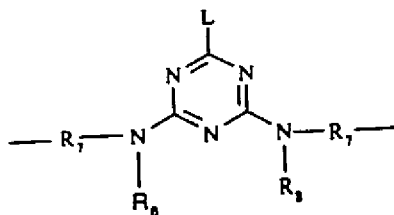


caratterizzato dal fatto che R_5 rappresenta un atomo di idrogeno, un atomo di alogeno, un gruppo alchilico avente da 1 fino a 4 atomi di carbonio, un gruppo alcossilico avente da 1 fino a 4 atomi di carbonio, $-SO_3H$ oppure $-COOH$; un gruppo fenilene azofenilpirazol arilico secondo la formula



caratterizzata dal fatto che R_5 è come definito in questa sede precedentemente ed R_6 è un gruppo

metilico od un gruppo $-\text{COOH}$; oppure un gruppo di triazina secondo la formula



caratterizzata dal fatto che L è un gruppo idrossilico, un atomo di alogeno, per esempio F, Cl o Br, oppure un gruppo amminico $\text{NR}_1\text{R}'_2$ caratterizzato dal fatto che R'_2 è uno qualsiasi dei significati di R_1 od insieme con R_1 è un gruppo bivalente alchilenico od un gruppo bivalente arilalchilenico oppure un gruppo bivalente alchilenico od un gruppo bivalente arilalchilenico che portano un atomo di ossigeno, un atomo di azoto od un atomo di zolfo oppure un gruppo di piridinio

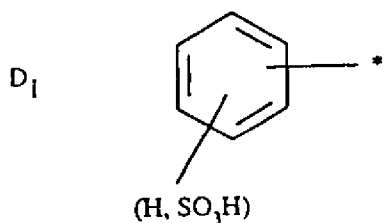


caratterizzato dal fatto che R_9 è $-\text{SO}_3\text{H}$ oppure $-\text{COOH}$,

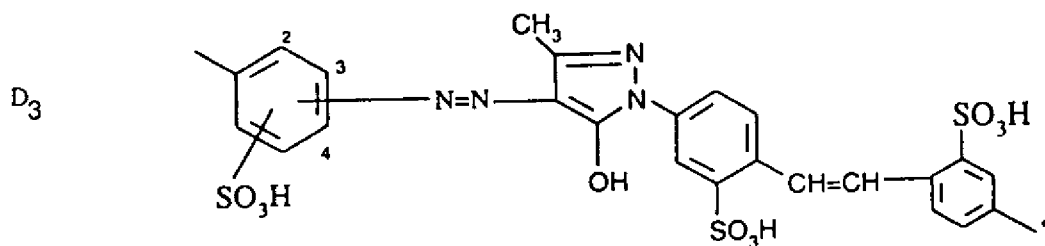
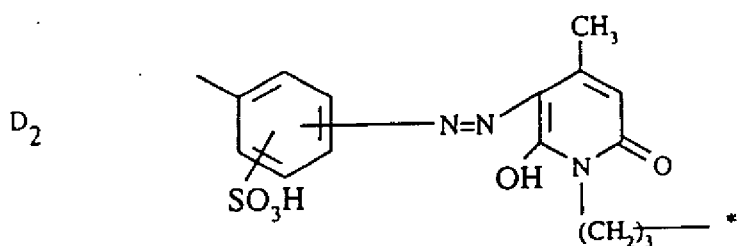
R_7 è un gruppo bivalente scelto tra un gruppo alchilenico, ossialchilenico, arilenico od arilalchilenico,

R_8 è un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico avente da 1 fino a 4 atomi di carbonio od un gruppo idrossilachilico avente da 2 fino a 4 atomi di carbo-

nio, Z rappresenta un radicale eterociclico reattivo nei confronti delle fibre, scelto tra alogeno-triazina od alogeno pirimidina avente un atomo di fluoro od un atomo di cloro labili, R_{10} è H oppure CH_3 e D rappresenta un gruppo bivalente scelto tra



(caratterizzato dal fatto che * rappresenta un legame con $NR_{10}Z$)



M è $AlOH$ oppure $AlCl$

Pc è un radicale di ftalocianina

a è 1, 2 oppure 3

b è 0, 1, 2 oppure 3

c è 0, 1 oppure 2 e

a + b + c ha un valore che è uguale o superiore rispetto a 3 ed uguale od inferiore rispetto a 4 e b

e c non possono essere zero nello stesso tempo,

i composti essendo scelti tra quelli che soddisfano alle seguenti condizioni:

i) quando c è 1 oppure 2, RG è $-D-NR_{10}Z$ e D è D_1 , allora b è 1 oppure 2, R_2 è $-A_2SO_2-B$ ed R_a non è A_xSO_2-B ,

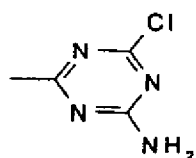
ii) quando c è 1, RG è $-D-NR_{10}Z$ e D è D_2 oppure D_3 allora b è 1 oppure 2, R_2 è $-A_2SO_2-B$ ed R_a non è A_xSO_2-B ,

iii) quando c è 1, RG è $-D-NR_{10}Z$ e D è D_1 , allora b è 1, R_2 è $-A_3SO_2-B$ ed R_a non è A_xSO_2-B ,

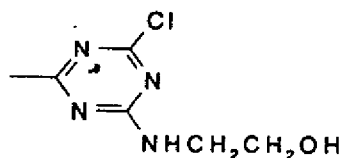
iv) quando c è 1 ed RG è A_xSO_2-B , allora R_2 è in maniera indipendente rispetto ad R_1 uno qualsiasi dei significati di R_1 , b è 0, 1 oppure 2 e,

v) quando c è zero, allora b è 1, 2 oppure 3, R_2 è $-A_1SO_2-B'$.

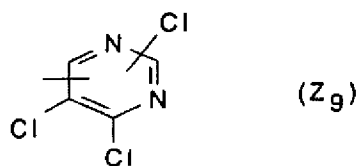
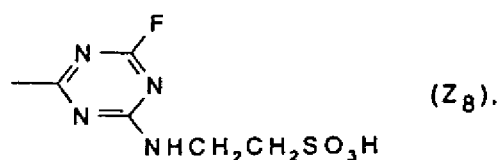
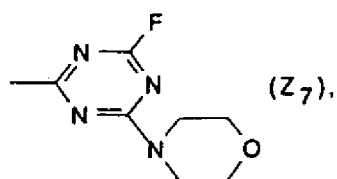
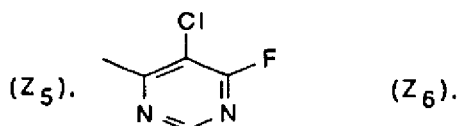
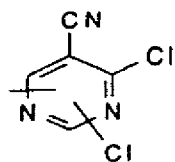
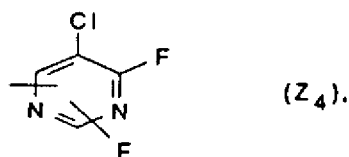
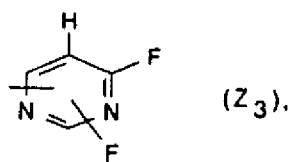
2. Composti secondo la rivendicazione 1, loro sali o miscele degli stessi caratterizzati dal fatto che il gruppo Z viene scelto tra i radicali reattivi nei confronti delle fibre da Z_1 a Z_9 definiti qui di seguito



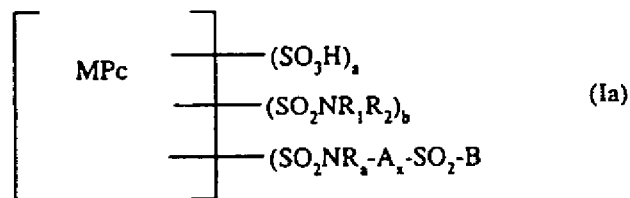
(Z_1).



(Z_2).



3. Composti secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 2 aventi la formula (Ia)

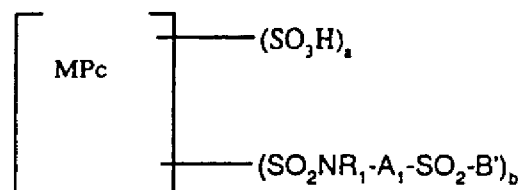


loro sali e miscele degli stessi

caratterizzati dal fatto che A_x , M, Pc, R_a , R_1 ed R_2 insieme e B sono come definito nella rivendicazione 1, R_1 ed R_2 sono in maniera indipendente idrogeno od un gruppo idrocarburico avente da 1 fino ad 8 atomi di carbonio oppure un gruppo idrocarburico avente da 1 fino ad 8 atomi di carbonio comprendente atomi di ossigeno, atomi di azoto od atomi di zolfo ed a ha un valore di 1, 2 o 3 e b ha un valore di 0,

1 oppure 2, con la condizione che $a + b$ non sia superiore rispetto a 3.

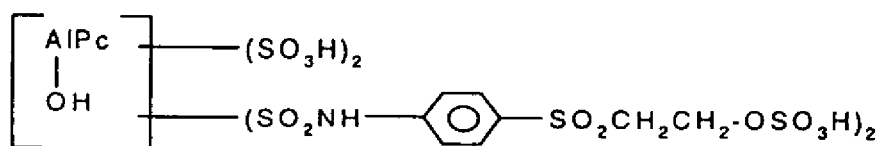
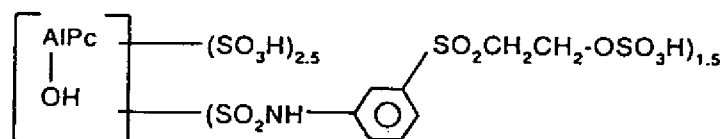
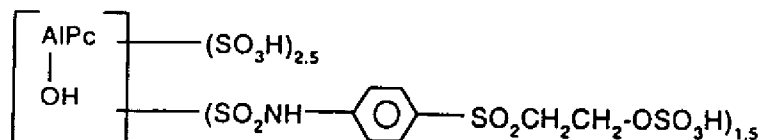
4. Composti secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 2 aventi la formula (Ib)

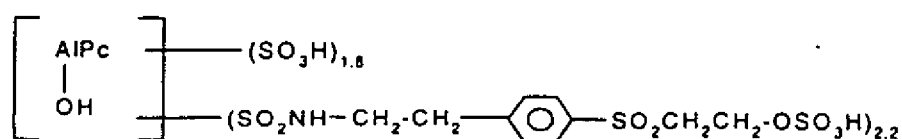


loro sali e miscele degli stessi, caratterizzati dal fatto che

Pc, A₁, R₁ e B' sono come definito nella rivendicazione 1 ed a è 1, 2 oppure 3, b è 1, 2 oppure 3 ed $a + b$ è un valore di 3 o 4.

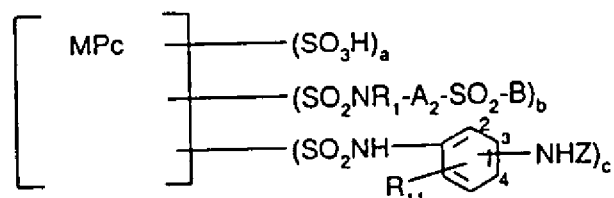
5. Composti secondo la rivendicazione 4 aventi la formula (Ib)





e loro sali.

6. Composti secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 2 aventi la formula (Ic)



loro sali e miscele degli stessi, caratterizzati dal fatto che

i simboli Pc, M, Z, A₂, R₁, B ed a sono come definito nella rivendicazione 1 o nella rivendicazione 2, R₁₁ è idrogeno o -SO₃H, c è 1 oppure 2 e b è 1 o 2, con la condizione che a + b + c sia 3 o 4.

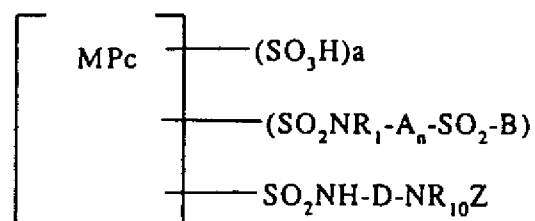
7. Composti secondo la rivendicazione 6, loro sali e miscele degli stessi caratterizzati dal fatto che A₂ è rappresentato da fenilene, -(CH₂)_n, caratterizzato dal fatto che n è 2 oppure 3 oppure -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-.

8. Composti secondo la rivendicazione 6 o la rivendicazione 7, loro sali e miscele degli stessi caratterizzati dal fatto che B è rappresentato da -CH₂-CH₂OSO₃H, -CH₂-CH₂Cl, o -CH=CH₂.

9. Composti secondo la rivendicazione 6 i loro sali e miscele degli stessi caratterizzati dal fatto

che A_2 è fenilene quando B è $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$, ed A_2 è $-(\text{CH}_2)_n$ caratterizzato dal fatto che n è 2 oppure 3 o $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ quando B è $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ o $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

10. Composti secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 2 avente la formula (Id)

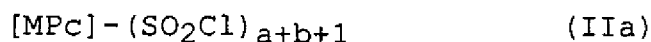


i loro sali e miscele degli stessi, caratterizzati dal fatto che

i simboli D, Z, B, Pc, M, A_n , R_{10} sono come descritto nella rivendicazione 1 ed a ha un valore di 1 oppure di 2.

11. Composti secondo la rivendicazione 10, loro sali e miscele degli stessi caratterizzati dal fatto che il gruppo A_n è A_1 , D è D_2 , B è $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ o $-\text{CH}=\text{CH}_2$ e Z è Z_5 ; A_n è A_1 , D è D_3 , B è $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ e Z è Z_5 o Z_9 ; e A_n è A_3 , D è D_1 , B è $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ o $-\text{CH}=\text{CH}_2$ e Z è Z_3, Z_4 o Z_5 .

12. Procedimento per la formazione di composti secondo la formula (Ia), di loro sali e miscele degli stessi comprendente le fasi di reazione di composti della formula (IIa)

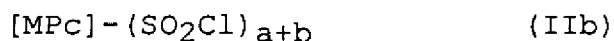


con un equivalente di $\text{HNR}_a\text{-A}_x\text{-SO}_2\text{-B}$

e b equivalenti di HNR_1R_2

e successivamente della idrolisi del gruppo SO_2Cl rimanente o dei gruppi rimanenti SO_2Cl caratterizzato dal fatto che R_2 è idrogeno, un gruppo idrocarburico avente da 1 fino ad 8 atomi di carbonio il quale comprende atomi di ossigeno, atomi di azoto od atomi di zolfo, a è 1, 2 oppure 3, b è 0, 1 o 2 ed $a + b$ non è superiore rispetto a 3.

13. Procedimento per la formazione di composti secondo la formula (Ib), di loro sali e miscele degli stessi comprendente le fasi di reazione del composto



con il composto

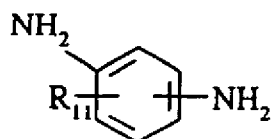


e successivamente attraverso l'idrolisi del rimanente gruppo $\text{-SO}_2\text{Cl}$ oppure dei rimanenti gruppi $\text{-SO}_2\text{Cl}$ caratterizzata dal fatto che B' è come precedentemente definito, a è 1, 2 o 3, b è 1, 2 o 3 ed $a + b$ è 3 oppure 4.

14. Procedimento per la formazione di composti secondo la formula (Ic) che comprende le fasi della reazione di un composto avente la formula (IIa) come definito nella rivendicazione 12 con

b equivalenti di $\text{HNR}_1\text{-A}_2\text{-SO}_2\text{B}$ e

c equivalenti di un composto secondo la formula
(IIc)



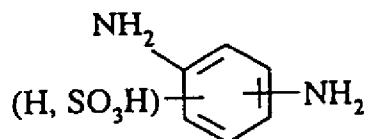
e per mezzo della condensazione del gruppo amminico libero con un composto Z-Cl o Z-F.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 14 quando Z è rispettivamente l'analogo non amminato di Z_{1,2}, 7 od 8 comprendente la fase aggiuntiva, susseguente alla condensazione con Z-F o Z-Cl, di una reazione di condensazione con la rispettiva ammina scelta tra ammoniacca, 2-idrossietil ammina, morfolina ed NH₂(CH₂)₂SO₃H.

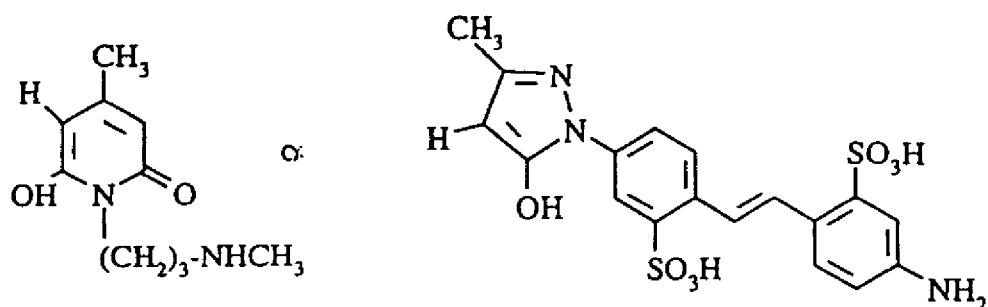
16. Procedimento per la formazione di composti secondo la formula (Id) comprendente le fasi della reazione di un composto avente la formula (IIa) come definita nella rivendicazione 12 con

b equivalenti di HNR₁-A_n-SO₂B e

c equivalenti di un composto secondo la formula
(IIId)



idrolizzando il rimanente gruppo SO_2Cl od i rimanenti gruppi SO_2Cl e successivamente attraverso la diazotazione del gruppo amminico libero prima della reazione del sale di diazonio in una reazione di accoppiamento con un componente di accoppiamento avente le formule



e successivamente per mezzo della reazione del gruppo amminico sul radicale del componente di accoppiamento con un composto Z-F o Z-Cl.

17. Procedimento di colorazione o di stampa di substrati organici contenenti gruppi idrossilici o contenenti azoto caratterizzato dal fatto che la colorazione o la stampa viene effettuata con composti definiti in ciascuna delle rivendicazioni da 1 ad 11, con loro sali o miscele degli stessi.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 17 caratterizzato dal fatto che il substrato contenente gruppi idrossilici o contenente azoto è un materiale tessile costituito da cotone o contenente cotone.

19. Substrati organici contenenti gruppi idros-

silici o contenenti azoto colorati o stampati con un
composto secondo ciascuna delle rivendicazioni da 1
ad 11.

20. Composti come descritto precedentemente in
questa sede con riferimento a ciascuno degli Esempi
da 1 a 116.

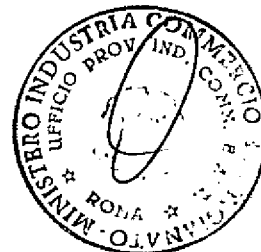
Roma, - 5 GIU. 1996

p. p. CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED

Ing. Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

LB/A14236

UN MANDATARIO
per se e per gli altri
Antonio Taliencio
(N° d'iscr. 171)



ING. BARZANO' & ZANARDO ROMA S.p.A.