



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900377266
Data Deposito	30/06/1994
Data Pubblicazione	30/12/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	B		

Titolo

PROCEDIMENTI DI PRODUZIONE DI UNA NUOVA CLASSE DI PIGMENTI ORGANICI.

RM94 A 000431

Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

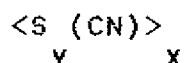
PROCEDIMENTI DI PRODUZIONE DI UNA NUOVA CLASSE DI PIGMENTI ORGANICI.

Inventore: Franco Cataldo

nazionalità italiana, domiciliato in
Via Mario Mencatelli 14 - 00128 ROMA.

RIASSUNTO

Procedimenti di produzione di una nuova classe di pigmenti organici aventi formula generale:



con Y num. intero o frazionario compreso tra 0 e 10 e con X numero comunque grande, impiegabili nella colorazione di materie plastiche, vernici, pitture, inchiostri, cosmetici, ecc..., e dotati di una notevole stabilità termica e di colore alla luce.

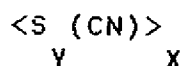
DESCRIZIONE

Recentemente è stato proposto per la prima volta un metodo di sintesi industriale del politiocianogeno e il suo impiego come pigmento (F. Cataldo, Domanda di Brevetto Italiano N48099A89). In detta domanda di brevetto, veniva proposto un metodo di sintesi per via elettrochimica che tuttavia presentava parecchi svantaggi tra i quali la necessità di notevoli investimenti per la costruzione dell'impianto, l'uso di grosse quantità di



solvente, e la formazione di notevoli quantità di acido tiocianacetico come prodotto secondario di reazione assieme ad altri prodotti secondari non identificati di difficile smaltimento. Inoltre il procedimento elettrochimico descritto nella summenzionata domanda di brevetto, aveva il difetto di dare un accumulo di politiocianogeno sull'anodo interrompendo gradualmente il passaggio di corrente anche sotto violenta agitazione e poi non permetteva un accurato controllo del colore del pigmento e portava solo ed esclusivamente alla formazione di politiocianogeno e non alla famiglia di politiocianogeni oggetto della presente invenzione.

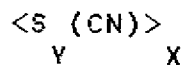
Il politiocianogeno è descrivibile mediante la seguente formula minima: $(SCN)_X$, quindi fa parte della classe di composti che è adesso oggetto del presente brevetto di invenzione che è la famiglia dei politiocianogeni descrivibile con la formula generale:



con Y num. intero o frazionario compreso tra 0 e 10
con X numero comunque grande.

E' stato infatti sorprendentemente trovato un metodo per controllare il colore di ciascuno dei pigmenti facenti parte della serie omologa testè descritta per la prima volta dalla summenzionata

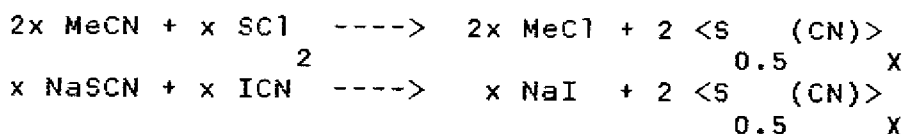
formula generale mediante una serie di semplici reazioni di polimerizzazione finora mai descritte in letteratura chimica, condotte in opportuni solventi e facilmente riproducibili su scala industriale ed in grado di superare tutti gli inconvenienti della precedente invenzione descritta nella domanda N48099A89. Formano pertanto oggetto del presente brevetto (1) tutti i procedimenti di sintesi quivi descritti atti a produrre tutti gli omologhi contenuti nella famiglia di composti descritta dalla formula generale:

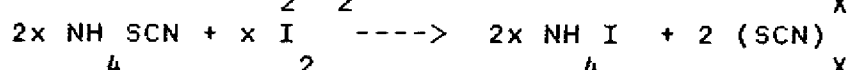
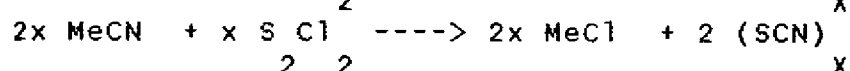
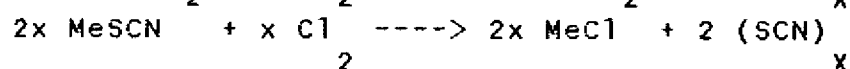
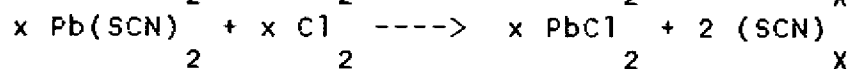
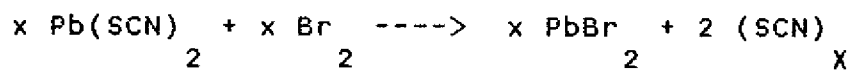
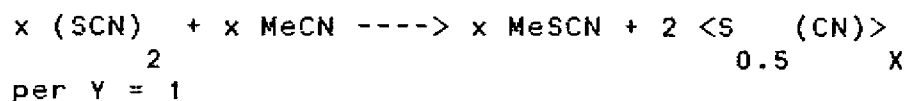


con Y num. intero o frazionario compreso tra 0 e 10
con X numero comunque grande

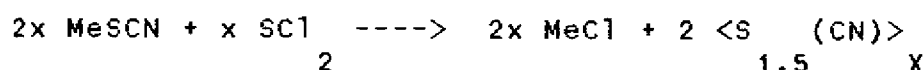
(2) il metodo per controllare la colorazione usando opportuni solventi per la sintesi di ciascun omologo e infine (3) l'impiego di detta famiglia di politiocianogeni come pigmenti per la colorazione di materie plastiche, carta, carta per imballaggio, inchiostri, pitture, vernici, cosmetici, ...ecc...
Per la sintesi della summenzionata classe di polimeri da usare come pigmenti, sono state da noi scoperte le seguenti reazioni chimiche:

per $Y = 0.5$

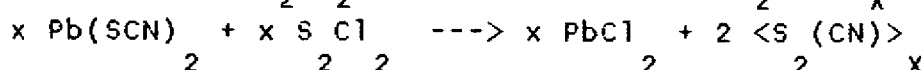
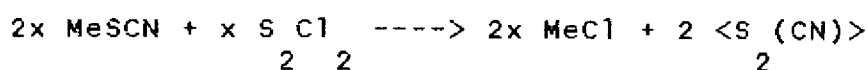




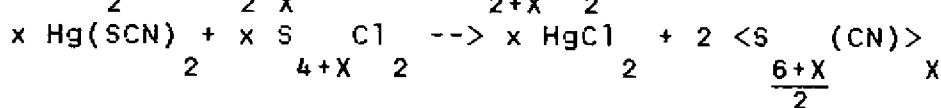
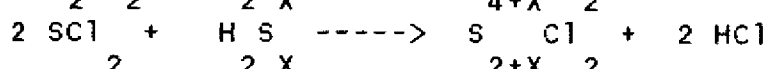
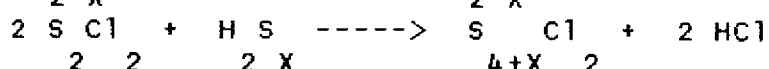
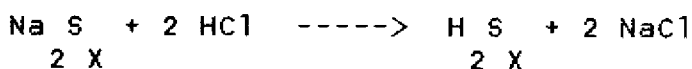
per Y = 1.5



per Y = 2



per Y > 2



Le reazioni sopra riportate sono solo illustrative e mostrano le vie preferite di realizzazione della presente invenzione, numerose altre reazioni del tutto analoghe a quelle testè riportate sono ovviamente deducibili da esperti come ad esempio usare un tiocianato di potassio o di argento al posto di quello di sodio o di piombo od anche usare altri alogeni o perfino qualsiasi altro agente ossidante al posto del cloro riportato in alcune

reazioni. Tutte queste eventuali modifiche sono ovviamente implicite nella presente invenzione e la loro attuazione non porterà all'uscita dal relativo ambito di protezione. "Me" nelle precedenti reazioni, indica un catione monovalente ma ovviamente può benissimo essere bi,tri,..ecc.-valente.

ESEMPIO 1

10.8 g di tiocianato di piombo(II) vengono sospesi in 45 g di acido acetico glaciale e trattati con 4.6 g di bromo aggiunti lentamente in 30 minuti sotto violenta agitazione. Dopo un'ora di agitazione a temperatura ambiente si filtra. La soluzione contiene ora tiocianogeno (SCN) e viene scaldata a riflusso per 3 ore e il precipitato giallo-arancio formatosi viene raccolto per filtrazione; (3.1 g) resa sul teorico è dell' 89%. La formula minima risulta essere (SCN)₂. Lo spettro infrarosso (in KBr) mostra tra l'altro, una caratteristica banda assai intensa e allargata con minimo principale a 1200-1220 cm⁻¹.

ESEMPIO 2

Si opera esattamente come descritto nell'esempio 1 usando 60 ml di diclorometano come solvente. Il prodotto formatosi è di un bel colore arancione; (3.25g) resa sul teorico del 93.3%, stesse caratteristiche analitiche e spettrali descritte nell'esempio 1.




ESEMPI 3-7

12.0g di tiocianato vengono sciolti in 50 ml di solvente e trattati con una corrente di Cl_2 (o altro ossidante) a temperatura ambiente. Si filtra il precipitato. Spettro IR comparabile con esempio 1

ES.	Salé	Ossidante	Solvente	%Resa	Colore
3	NaSCN	cloro	metanolo	97	giallo
4	NaSCN	cloro	a. acetico	94	arancione
5	NH ₄ SCN	iodio	acqua	54	ruggine
6	NaSCN	NO	metanolo	65	giallo
7	NaSCN	H ₂ O ₂ ^X	metanolo	40	giallo

ESEMPIO 8

Una soluzione di tiocianogeno non ancora polimerizzato in acido acetico (esempio 1) viene aggiunta ad una sospensione di cianuro di argento nello stesso solvente. Si procede come nell'esempio 1. Al termine, anzichè filtrare si distilla via il solvente recuperando un residuo rosso-bruno. Le analisi elementari danno una composizione

$<S_{0.5}(CN)_X>$ e anche in questo caso lo spettro infrarosso analogo a quello dell'esempio 1.

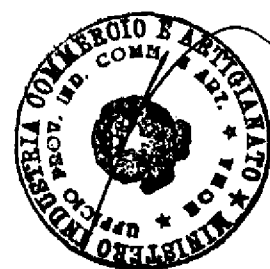
ESEMPI 9-21

Su una sospensione o soluzione di un tiocianato in un opportuno solvente si fa gocciolare velocemente S_2Cl_2 oppure S_2Cl_2 con $2 < X < 8$ in quantità stechiometriche. Si filtra via il cloruro formatosi e la reazione viene completata scaldando

a riflusso per almeno un'ora e si recupera in pigmento per distillazione del solvente a pressione ridotta. Se il cloruro formatosi è solubile in acqua si evita la filtrazione e al termine della polimerizzazione si distilla via il solvente, si lava il residuo con acqua e si filtra. Tutti i prodotti hanno caratteristica banda IR a 1200 cm⁻¹.

ES.	Salte	S	Cl	Solven.	Prodotto	%Resa	Colore
		W	Z				
9	Hg(SCN)	2	2	CH Cl	<S (CN)>	63	rosso
		2		2 2	2 X		
10	Pb(SCN)	2	2	>>	>>>	87	rosso
		2					
11	NaSCN	2	2	>>	>>>	43	arancione
12	>>	2	2	MeOH	>>>	64	giallo
13	>>	2	2	AcOH	>>>	96	arancione
14	>>	2	2	THF	>>>	99	arancione
15	>>	3	2	CH Cl	<S (CN)>	68	ruggine
				2 2	2.5 X		
16	>>	4	2	>>	<S (CN)>	61	ruggine
					3 X		
17	>>	5	2	>>	<S (CN)>	62	ruggine
					3.5 X		
18	>>	6	2	>>	<S (CN)>	57	ruggine
					4 X		
19	Ag(CN)	1	2	>>	<S (CN)>	81	rosso-scuro
					0.5 X		
20	Ag(CN)	2	2	>>	(SCN)	96	arancione
					X		
21	Ag(SCN)	1	2	>>	<S (CN)>	88	arancione
					1.5		

La presente invenzione è stata descritta secondo le sue forme preferite di realizzazione, ma è da intendersi che variazioni e modifiche potranno essere apportate dagli esperti, senza per questo uscire dal relativo ambito di protezione.



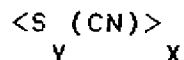
La Valle

RM94 A 000431'



RIVENDICAZIONI

1. Procedimenti per la preparazione di una nuova classe di composti descrivibili con la formula generale:



con Y numero intero o frazionario compreso tra 0 e 10 e con X numero comunque grande.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il politiocianogeno con $Y = 1$ viene preparato per azione di un agente ossidante su un qualsiasi tiocianato inorganico e successiva polimerizzazione spontanea o termica in opportuno solvente o allo stato solido.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui l'agente ossidante è il bromo.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui l'agente ossidante è il cloro.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui l'agente ossidante è un qualsiasi ossido di azoto da solo o in miscela con altri ossidi di azoto.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 2 in cui l'agente ossidante è acqua ossigenata.

7. Procedimento secondo le rivendicazioni 2,3,4,5,6, in cui si impiega un alcool come solvente per l'ottenimento della colorazione gialla.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7 in cui si impiega acido acetico al posto dell'alcool per



l'ottenimento della colorazione arancione.

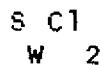
9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il politiocianogeno con $Y = 0.5$ viene preparato per azione del tiocianogeno su un qualsiasi cianuro inorganico.

10. Procedimenti secondo la rivendicazione 1, in cui politiocianogeni con Y intero o frazionario compreso tra 0 e 10 vengono ottenuti facendo agire un alogenuro di polizolfo su tiocianati e/o cianuri inorganici in opportuni solventi per controllarne il colore.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui l'alogenuro di polizolfo è il monozolfo dicloruro: $S Cl_2$.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui l'alogenuro di polizolfo è monocloruro di zolfo dimerico: $S_2 Cl_2$.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui l'alogenuro di polizolfo è descrivibile con la seguente formula generale:



con W un numero intero o frazionario compreso tra 2 e 18.

14. Procedimento secondo le rivendicazioni 10, 11, 12 e 13, in cui il mezzo di reazione è un alcool per l'ottenimento di un pigmento giallo.

15. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 14, in cui l'alcool è il metanolo.

16. Procedimento secondo le rivendicazioni 7 e 14 in cui l'alcool è l'etanolo.

17. Procedimento secondo le rivendicazioni 10, 11, 12 e 13, in cui il mezzo di reazione è un etere per l'ottenimento di pigmenti arancioni.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 17, in cui l'etere è il tetraidrofurano.

19. Procedimento secondo le rivendicazioni 10, 11, 12 e 13 in cui il mezzo di reazione è un solvente alogenato.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 19, in cui il solvente alogenato è il diclorometano.

21. Procedimenti secondo le rivendicazioni 10, 11, 12, 13, 19 e 20, in cui il solvente viene evaporato a bassa temperatura a pressione ridotta per dare un pigmento rosso.

22. Procedimenti secondo le rivendicazioni 10, 11, 12, 13, 19 e 20, in cui il solvente viene evaporato a caldo per dare un pigmento color ruggine.

23. Impiego della classe di composti definita nella rivendicazione 1 e ottenuta mediante i procedimenti descritti secondo le rivendicazioni dalla 2 alla 22 compresa, come pigmenti per la colorazione di materie plastiche, carta, inchiostri, vernici, pitture, cosmetici, e qualsiasi altro materiale, prodotto, merce ove è richiesto l'impiego di pigmenti.

FRANCO CATALDO, Via M. Mencatelli 14, 00128 ROMA

