



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900373996
Data Deposito	15/06/1994
Data Pubblicazione	15/12/1995

Priorità	P4319873.2
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	B		

Titolo

COLORANTI SOTTO FORMA DI SALI.

CASO: 153-5736

Depositata il _____ al No. _____

n significa 1, 2 o 3 e

p significa 1, 2, 3 o 4,

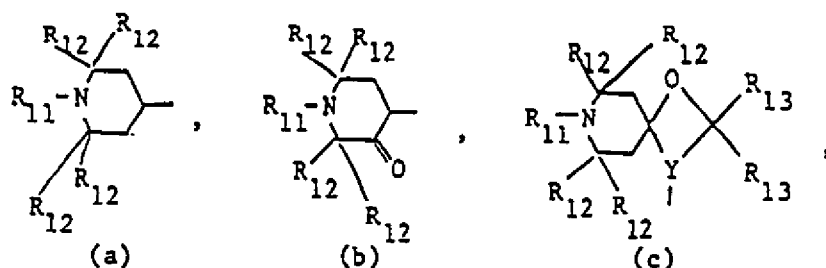
$n \cdot p = m$.

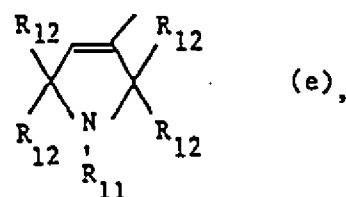
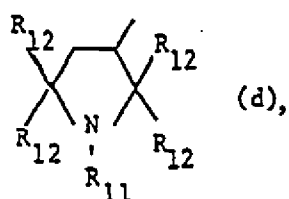
Come coloranti F sono da prendere in considerazione tutti i coloranti esenti da gruppi solfo, per esempio coloranti azoici, antrachinonici, di ftalocianina, di perilene, di indigo, di tioindigo, di chinaridone, di diossazina, di isoindolina, di isoindolinone e di dichetopirrolo-pirrolo, in particolare coloranti azoici, antrachinonini, di ftalocianina e di perilene. I coloranti possono ugualmente contenere un metallo formante un complesso. Come membro formante ponte R_1 sono da prendere in considerazione resti divalenti, per esempio quelli di formule $-O-$, $-CO-$, $-NR_3-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-SO_2-$, $-NR_3-CO-$, $-CO-NR_3-$, $-SO_2-NR_3-$ o $-NR_3-CO-NR_3-$, R_3 significando l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1-C_4 .

R_2 significa preferibilmente un resto alifatico divalente, derivato da un acido grasso superiore, saturo o insaturo. Per motivi economici, si impiegano preferibilmente, per la formazione di sali con i coloranti contenenti gruppi ammino stericamente impediti, acidi grassi o oleici commerciali o acidi monosolfonici, monofosfonici o monofosfinici alifatici in C_8-C_{24} , dunque acidi in cui $n = 1$.

A seconda dei coloranti F impiegati, m significa un numero da 1 a 4; in generale, per esempio nel caso di coloranti azoici, antrachinonici e di perilene, m significa 1 o 2, preferibilmente 1, nel caso di coloranti di ftalocianina m può significare fino a 4.

I resti A preferiti con gruppo ammino stericamente impedito corrispondono alle formule a ad e





in cui

R_{11} significa l'idrogeno o un gruppo alchile in C_1 - C_4 , preferibilmente l'idrogeno o un gruppo metile, in particolare l'idrogeno,

tutti gli R_{12} significano un gruppo alchile in C_1 - C_5 , preferibilmente metile,

i due R_{13} significano, indipendentemente l'uno dall'altro, un gruppo alchile in C_1 - C_2 , un

R_{13} significa ugualmente un gruppo fenile o ambedue gli R_{13} formano insieme un gruppo di formula $-(CH_2)_{11}-$ e

Y significa un gruppo di formula $-N-CO-$ o $-CO-N-$.

Particolarmente preferiti sono i resti di formula (a) in cui R_{11} significa l'idrogeno e tutti gli R_{12} significano un gruppo metile.

Sotto forma di sale, l'atomo d'azoto stericamente impedito è protonizzato nei resti di formule summenzionate.

La preparazione dei nuovi coloranti si effettua per reazione d'una mole d'un composto contenente un atomo d'azoto stericamente impedito, protonizzabile, di formula II



in cui A_1 significa un resto con un atomo d'azoto stericamente impedito, protonizzabile, con p moli d'un acido di formula III



La preparazione dei composti di formula II è nota allo specialista, molti di tali composti sono descritti nella letteratura. Gli acidi di formula III possono facilmente venire pre-

parati secondo procedimenti noti, in parte sono prodotti commerciali. La protonizzazione (formazione di sale) ha luogo in modo noto in generale, già per semplice mescolamento, per esempio in mezzo acquoso. Essa può persino venire effettuata con il mescolamento dei composti di formule II e III con il polimero.

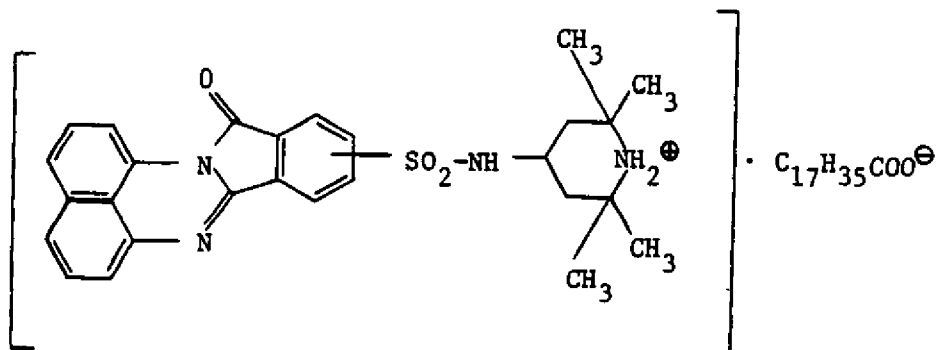
La tintura nella masa dei polimeri ha luogo in modo di per sè noto. In generale, si impiega dallo 0,01 al 3%, in particolare dallo 0,1 all'1,5% dei composti secondo l'invenzione (di formula I), rispetto al peso del polimero da tingere. Tra i polimeri preferiti, le poliolefine, s'intendono qui tutte le poliolefine commerciali, per esempio il polipropilene, il polietilene a bassa, media e alta pressione. I polimeri formanti fibre tinti secondo l'invenzione possono venire filati come polimeri usuali (non tinti) a fibre, in particolare ugualmente fibre con titolo fine. Il materiale così tinto, in particolare le poliolefine così tinte, si distinguono per eccellenti solidità, in particolare solidità alla luce, la lavaggio, allo sfregamento, alla migrazione e alla pulitura a secco, ma ugualmente per una eccellente stabilità del substrato alla degradazione per la luce (UV), il calore e l'ossidazione. I polimeri possono ugualmente venire tinti con concentrati di coloranti ("Masterbatches" con i coloranti secondo l'invenzione o precursore di questi coloranti). Questi concentrati sono particolarmente appropriati per la tintura del polipropilene che viene filato a fibre a titolo fine. Questi concentrati contengono preferibilmente, oltre al colorante, un composto polimero inerte, con buona compatibilità con il polipropilene, per esempio una poliolefina (per esempio sotto forma di polvere) o un poli- ϵ -caprolattone. Questi concentrati di coloranti contengono in generale dal 10 al 70% di colorante (rispetto al peso del concentrato finito). La preparazione di tali concentrati ha luogo in modo noto allo specialista, per esempio per mescolamento (agitazione, impastatura) dei componenti, eventualmente in presenza d'un solvente inerte, facilmente eliminabile (per esempio per distillazione).

Gli esempi che seguono illustrano la presente invenzione senza limitarne la portata in

alcun modo. In questi esempi, le parti s'intendono in peso e le percentuali sono precentuali in peso. Le temperature sono indicate in gradi Celsius.

Esempio 1

Sintesi del sale del colorante di formula



- a) Si introducono sotto agitazione, nello spazio di 45 minuti, 358 parti di acido clorosolfonico in 54 parti di 12-H-ftaloperin-12-one, mantenendo la temperatura costante a $24^{\circ} \pm 1^{\circ}$. Per completare la reazione, si agita ancora circa per 24 ore. Si introduce a porzioni il solfocloruro ottenuto in un recipiente munito d'agitatore e di raffreddamento, in cui sono state introdotte 600 parti di ghiaccio e 100 parti di acqua, in modo che la temperatura non superi i 20° . A questo scopo, si aggiungono a porzioni con il solfocloruro altre 1200 parti di ghiaccio e si agita ancora per 15 minuti. Si filtra la sospensione finalmente formatasi e si lava il residuo con una miscela di ghiaccio/acqua (2000 parti).
- Si aggiunge lentamente, nello spazio di 30 minuti, il solfocloruro del 12-H-ftaloperin-12-one così ottenuto ad una miscela di 500 parti di acqua, 300 parti di ghiaccio e 64,2 parti di 2,2,6,6-tetrametil-4-amminopiperidina, si agita per 12 ore, la temperatura potendo salire a $20^{\circ} \pm 2^{\circ}$. Si filtra in seguito la sospensione di colore arancio, si lava il residuo prima con 300 parti di acqua, poi si agita in una soluzione di 21,1 parti di carbonato di sodio in 500 parti di acqua, si agita 2 ore a temperatura ambiente, si filtra, si lava con acqua a neutralità e si essicca a 80° sotto pressione ridotta a circa

30 mbar.

- b) Si agitano per 2 ore 24,4 parti del composto così ottenuto in 200 parti di acqua demineralizzata a cui sono state aggiunte 5,8 parti di acido cloridrico concentrato, e si aggiunge sotto agitazione una soluzione riscaldata a 90° di 14,2 parti di acido stearico in 500 parti di acqua demineralizzata e 2 parti d'idrossido di sodio. Si agita la sospensione di colore arancio per 2 ore a 50°, si filtra il colorante, lo si lava quattro volte, ogni volta con 100 parti di acqua, fino ad assenza di sale e lo si essicca a 80° sotto pressione ridotta a circa 30 mbar. Il colorante così ottenuto è eccellentemente appropriato per la tintura nella massa delle poliolefine, in particolare ugualmente per la tintura nella massa del polipropilene, che viene filato in seguito a fibre a titolo fine.

Esempio 2 (Preparazione d'un concentrato di colorante)

Si sciolgono a circa 50° in 320 parti di acetone, 68,4 parti di poli-ε-caprolattone e 2,8 parti di acido stearico e si aggiungono in seguito 4,8 parti della 2',2',6',6'-tetrametilpiperidil-4'-ammide dell'acido 12-H-ftaloperin-12-on-solfonico preparata secondo l'esempio 1a) e si agita per 2 ore a 55°.

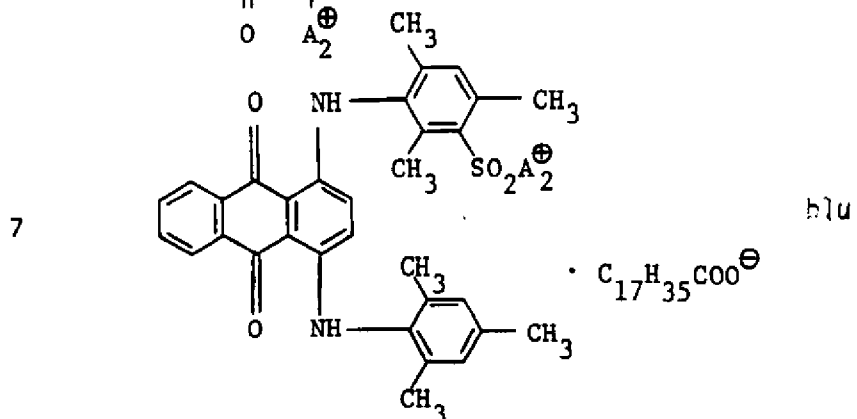
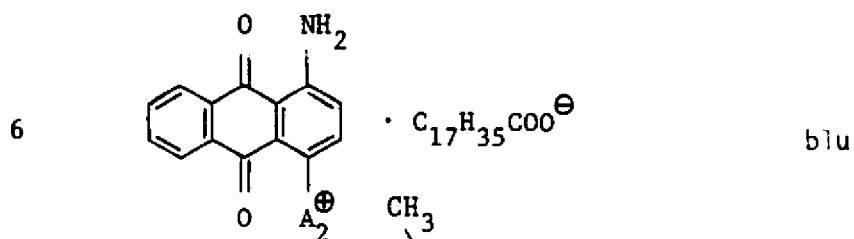
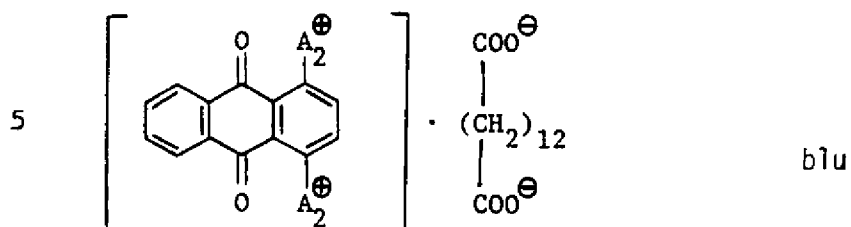
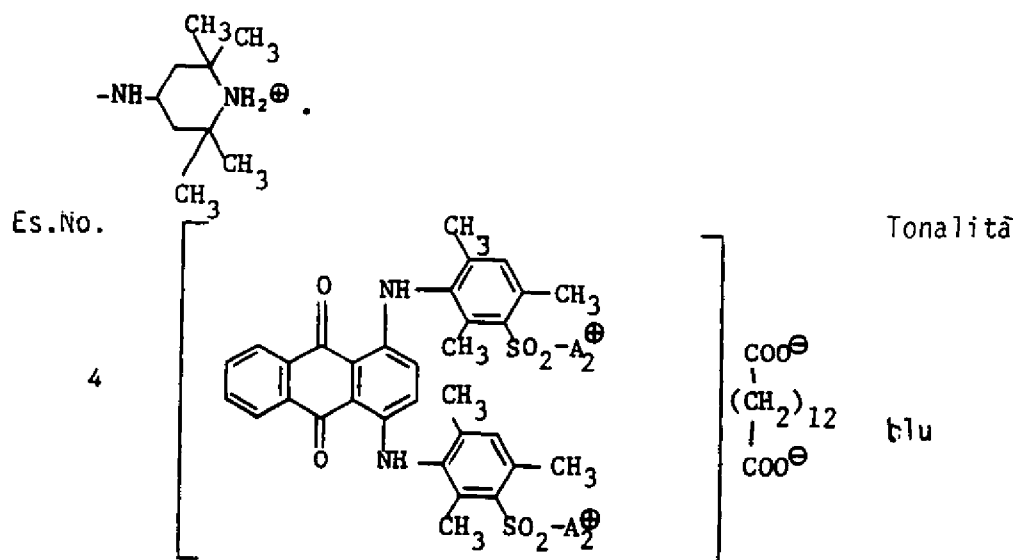
Si elimina in seguito l'acetone per distillazione e si ottiene così un concentrato di colorante che si ripartisce facilmente e bene nella maggior parte dei polimeri.

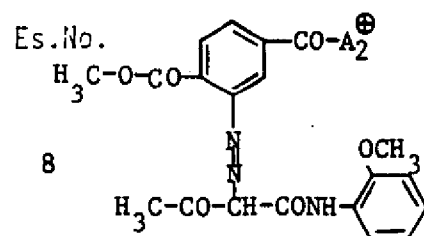
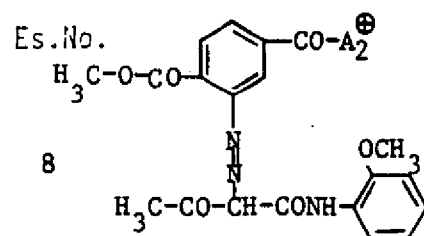
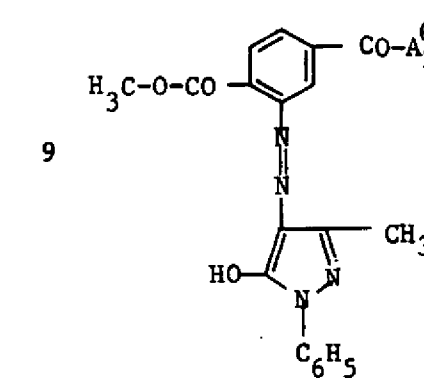
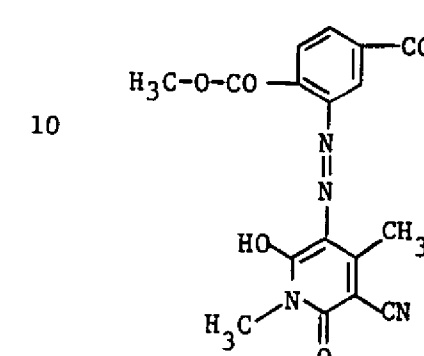
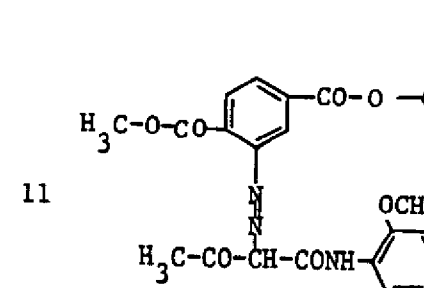
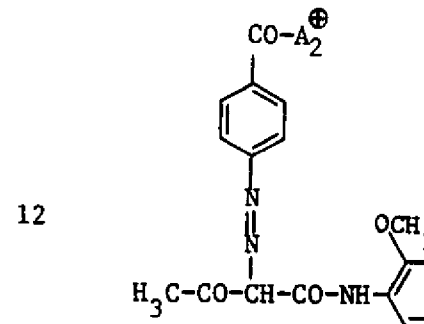
Esempio 3 (Esempio di applicazione)

Si gelificano per 30 secondi nel "Gelimat" 99,8 parti di polipropilene commerciale insieme con 0,1 parti di acido stearico e 0,1 parti della 2',2',6',6'-tetrametilpiperidil-4'-ammide dell'acido 12-H-ftaloperin-12-on-solfonico preparata secondo l'esempio 1a) e subito dopo le si pressano tra due lastre d'acciaio ad una pressione di 31 kg/cmq. Si ottiene così una lastra di polipropilene tinta molto uniformemente.

Nella tabella che segue sono indicati altri sali di coloranti secondo l'invenzione e la

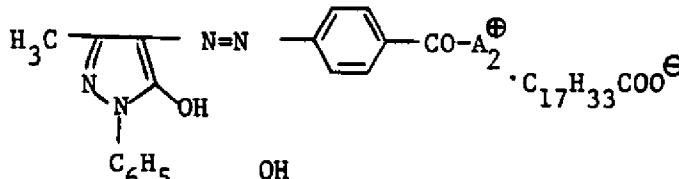
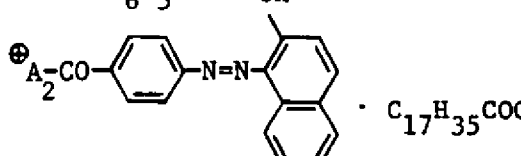
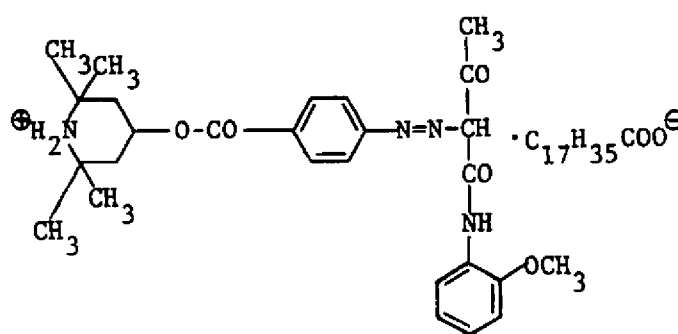
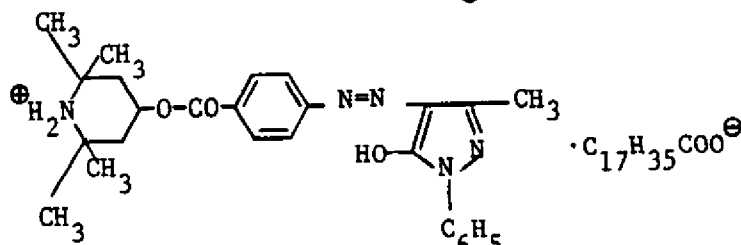
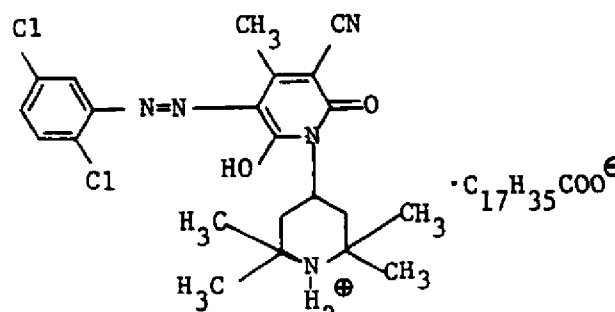
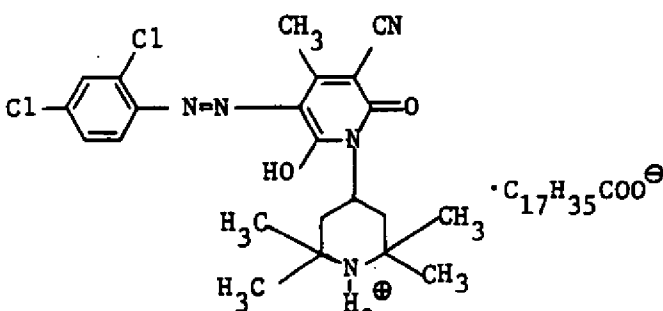
tonalità delle loro tinture su polipropilene. Il gruppo A_2^+ significa in ogni caso un resto di formula



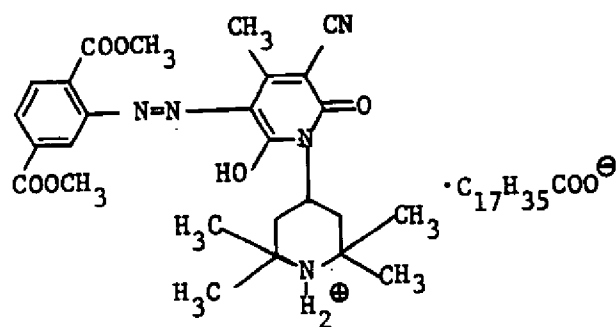
- Es.No.  Tonalità
- 8  $\cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^{\ominus}$ giallo
- 9  $\cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^{\ominus}$ giallo
- 10  $\cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^{\ominus}$ giallo
- 11  $\cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^{\ominus}$ giallo
- 12  $\cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^{\ominus}$ giallo

Es.No.

Tonalità

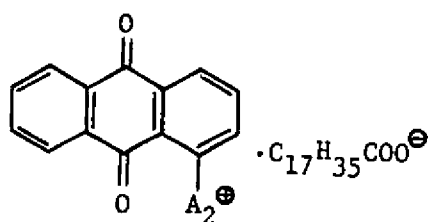
- 13  giallo
- 14  rosso
- 15  giallo
- 16  giallo
- 17  giallo
- 18  giallo

19



giallo

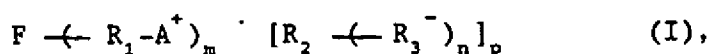
20



rosso

Rivendicazioni

1) I sali di coloranti che corrispondono alla formula I



in cui

F significa il resto d'una molecola di colorante,

R₁ significa un legame diretto o un membro formante ponte,

R₂ significa un resto alifatico in C₈-C₂₄,

R₃ significa un resto di formula -COO-, -SO₃-, -PO₃- o -PO₂-,

A⁺ significa un resto con un gruppo ammonio o imminio stericamente impedito,

m significa 1, 2, 3 o 4,

n significa 1, 2 o 3 e

p significa 1, 2, 3 o 4,

n · p = m.

2) Procedimento per la preparazione dei sali di coloranti di formula I secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si fa reagire 1 mole d'un composto contenente un atomo d'azoto stericamente impedito, protonizzabile, di formula II



in cui A₁ significa un resto con un atomo d'azoto stericamente impedito, protonizzabile,

con p moli d'un composto di formula III



3) Concentrati di colorante, caratterizzati dal fatto che contengono dal 10 al 70% di colorante di formula I, secondo la rivendicazione 1 (rispetto al peso del concentrato finito) o d'un precursore d'un tale colorante, e dal 30 al 90% d'un composto polimero inerte, compatibile con i polimeri da tingere.

4) Impiego dei coloranti di formula I, secondo la rivendicazione 1, sotto forma pura,

sotto forma d'un precursore e/o sotto forma d'un preconcentrato di colorante secondo la rivendicazione 3, per la tintura di polimeri non tessili.

5) Impiego dei coloranti di formula I, secondo la rivendicazione 1, sotto forma pura, sotto forma d'un precursore e/o sotto forma d'un preconcentrato di colorante secondo la rivendicazione 3, per la tintura di poliolefine non tessili.

SANDOZ A.G.

Ellini *Wass*

